













ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIREKTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

DR. HEINRICH FRESENIUS,

GEHEIMER REGIERUNGSRAT UND PROFESSOR,

VORSTAND DER AGRIKULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER

FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN.

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

FÜNFUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

ERSTES HEFT.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1906.

Inhalt des ersten Heftes.

Originalabhandlungen.

Seite

Hoitsema, C., Zur Bestimmung des Feinsilbers in grossen Quantitäten silberner Münzstücke (mit Abbildungen) 1
Petersen, Emil, Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Maſsanalyse 14
Moser, L., Die gravimetrische Bestimmung des Wismuts als Phosphat und die Trennung desselben von Kadmium und Kupfer 19
Dennstedt, M., Vermeintliche Fehlerquellen bei der vereinfachten Elementaranalyse 26

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Hintz, E. und **Weber, H.**, Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten 31

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche. Von **R. Fresenius.**

Physikalisch-chemische und elektrochemische Literatur (Börnstein und Meyerhoffer. F. Haber. B. C. Kerschaw. E. Abel. Richard Lorenz. Walter Löb) 44
Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung (F. W. Küster, M. Grüters und W. Geibel) 45
Bestimmung des Natriumalkoholats mit Menthon (E. Beckmann. Vorländer. C. Turbandt) 47

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien. Von **W. Fresenius** unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Literatur (M. v. Schmidt. Carl Arnold. E. Barral. Camille Poulenc. E. Merck. Vittorio Villavecchia. G. Fabris und G. Rossi. Albert H. Low) 47
Reduktion von Metalloxyden mit Aluminiumkarbid (John Norman Pring) 50
Tiegel, Rohre, Schiffchen etc. aus reiner Magnesia (Königliche Porzellan-Manufaktur in Berlin) 50
Gefässe aus geschmolzenem Quarz (Berthelot) 50
Bürettenhalter (A. T. Lincoln) 51
Zinkhydroxyd als Reagens (Bacovescu) 51
Herstellung von Stickstoff aus der Luft (A. Hulett) 52

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von **H. Weber.**

Zur Bestimmung der Phosphorsäure (F. Raschig) 52
Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl (H. B. Pulsifer. Walters und Miller. G. T. Dougherty) 53
Zur Bestimmung von Zirkon neben Titan, insbesondere in Gesteinen (M. Dittrich und R. Pohl) 55
Zur Bestimmung und Trennung des Zinks auf elektrolytischem Wege (A. Hollard) 56

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

BEGRÜNDET VON

R. FRESENIUS,

HERAUSGEGEBEN

VON

DEN DIREKTOREN UND INHABERN

DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN:

DR. HEINRICH FRESENIUS,

GEHEIMER REGIERUNGSRAT UND PROFESSOR,
VORSTAND DER AGRIKULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION DER LANDWIRTSCHAFTSKAMMER
FÜR DEN REGIERUNGSBEZIRK WIESBADEN,

DR. WILHELM FRESENIUS UND DR. ERNST HINTZ,

PROFESSOR PROFESSOR.

FÜNFUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.

MIT 40 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN
UND 2 TAFELN IN AUTOTYPIE.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1906.

Inhalts-Verzeichnis.

I. Original-Abhandlungen.

Seite

Agrikultur-chemische Sektion des Schweizer Vereins analytischer Chemiker, Untersuchung und Beurteilung von kupfer- und schwefelhaltigen Mitteln zur Bekämpfung der Rebenkrankheiten . . . 760
Beck, P., Zur Analyse des Chilisalpeters 669
Biltz, Heinrich. Apparat zum Entwickeln von Schwefelwasserstoff etc. (mit Abbildungen) 99
Boetticher, H.. Ein neuer Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein (mit Abbildung) 755
Brandt, L., Über die Anwendung von Diphenylkarbohydrazid als Indikator bei der Eisentitration nach der Bichromatmethode 95
Bruhns, G., Eine neue Art, Analysenergebnisse zusammenzustellen — gleichzeitig zur Abwehr eines unpraktischen Vorschlages 204
Bruhns. G., Über die Kohlensäurebestimmung in Wassern (mit Abbildung) 473
Bruhns. G., Zur Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelsäure, namentlich in Wassern 573
Brunck, O., Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalziums . . . 77
Brunck, O., Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs . 541
Czerwek, A., Eine neue Methode zur Trennung von Antimon und Zinn 505
Daitz, Werner, Zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 92
Dehn, William M., Eine bequeme Urometer-Form und eine genaue Abänderung der Hypobromitmethode 604
Dennstedt, M., Vermeintliche Fehlerquellen bei der vereinfachten Elementaranalyse 26
Fages Virgili, Juan. Die Einwirkung der Sulfide auf die Nitroprussiate 409
Fresenius, H., Über Schiedsanalysen 103
Funk, W., Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Azetatverfahren 181
Funk, W., Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Formiatverfahren 489
Funk, W., Die Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt durch Behandlung ihrer Sulfide mit verdünnten Säuren 562
Gawalowski, A., Zum Nachweis von Saccharose und Milchzucker . . 620
Goldschmidt, Carl, Quantitative Bestimmung von Silber und Gold . 87
Goldschmidt, Carl, Über die quantitative Bestimmung von Kadmium 344
Hermann, Hugo, Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen (Erwiderung auf **Dennstedt's** Kritik) 236
Heydenreich, Karl, Orientierende Versuche über die Reduktion von Kupferspiralen für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen 741
Hinden, Fritz, Das Aufschliessen von Silikaten mittels Flusssäure und Salzsäure 332

Seite
Hintz, E. und Weber, H., Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten 31
Hoitsema, C., Zur Bestimmung des Feinsilbers in grossen Quantitäten silberner Münzstücke (mit Abbildungen) 1
Jörgensen, Gunner, Eine neue Modifikation der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumammoniumphosphat mit besonderer Rücksichtnahme auf die Düngemittel 273
Jolles, Adolf, Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen 196
Kelhofer, W., Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung 88
Kelhofer, W., Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung (Nachtrag) 745
Kling, M. und Engels, O., Zur Bestimmung des Kalis in Kalisalzen und Mischdüngern nach der von Neubauer modifizierten Finkenerschen Methode (mit Tafel I und II) 315
Konschegg, A. und Malfatti, H., Über das lösliche Eisensulfid . . 747
Korn, O., Über die Bestimmung von Phenol und Rhodanwasserstoffsäure in Abwassern 552
Moser, L., Die gravimetrische Bestimmung des Wismuts als Phosphat und die Trennung desselben von Kadmium und Kupfer 19
Murmann, Ernst, Über die Titrierung des Zinks durch Kaliumferrocyanid 174
Osborne, Thomas und Harris, Isaak F., Über die Grenzen der Fällung mit Ammonsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen (2. Abhandlung) 693
Osborne, Thomas und Harris, Isaak F., Über die Löslichkeit des Globulins in Salzlösungen 733
Pannertz, F., Bürettenanordnung (mit Abbildungen) 751
Petersen, Emil, Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse 14
Petersen, Emil, Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse 439
Petersen, Julius, Qualitativer Nachweis von Gold und Platin in der anorganischen Analyse 342
Rosenthaler, L., Arsensäurebestimmung 596
Rupp, E., Über zwei neue Apparate zur Elementaranalyse (mit Abbildungen) 558
Rupp, E., Über Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung 687
Ruppel, Friedrich, Beitrag zur Bestimmung des Fettgehaltes in Ölsamen 112
Schäfer, Ernst, Vergleichende Untersuchung über die Aufschliessung von arsen-, antimon- und schwefelhaltigen Erzen im Chlor- und Brom-(Kohlensäure-)Strome zum Zwecke der quantitativen Analyse (mit Abbildung) 145
Schiff, Hugo, Zur Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen (mit Abbildungen) 571
Schmitz, B., Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 512
Skrabal, A. und Artmann, P., Über die Fällung des Baryums als Sulfat zur Trennung von Kalzium 584
Sörensen, S. P. L. und Andersen, A. C., Über die Anwendung von Natriumkarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanz in der Azidimetrie 217
Stutzer, A. und von Wolosewicz, J. E., Untersuchungen über die Ermittelung des in der Rübenmelasse in Form von Eiweiss vorhandenen Stickstoffs 614
von Szathmáry, Ladislaus, Über den Einfluss des im Leuchtgas enthaltenen Schwefeldioxyds auf die Bestimmung des Glühverlustes im Zement 600

Seite

Tschaplowitz, Fettbestimmung im Kakao mittels rasch ausführbarer Methode (mit Abbildungen) 231

Zenghelis, C., Apparat für die Auflösung und Verdampfung zur Trockene (mit Abbildung) 758

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche. Von R. Fresenius.

Physikalisch-chemische und elektrochemische Literatur (Börnstein und Meyerhoffer. F. Haber. B. C. Kerschaw. E. Abel. Richard Lorenz. Walter Löb) 44

Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung (F. W. Küster, M. Grüters und W. Geibel) 45

Bestimmung des Natriumalkoholats mit Menthon (E. Beckmann. Vorländer. C. Turbandt) 47

Einwirkung anorganischer Substanzen auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper (Rimbach und Weber. H. Grossmann) . 114

Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen (W. Nernst) 115

Beckmann-Thermometer (E. Beckmann) 115

Literatur (Ramsay. Ostwald. Johannes Brode. Alfred Ditte) 239

Lösungs- und Ionisierungsmittel (P. Walden) 240

Die elektrische Leitfähigkeit des Meerwassers (Karsten. M. Knudsen. E. Ruppin) 241

Einfluss von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms (J. Wade und H. Finnemore) 242

Natur einer Lösung von Jod in wässeriger Jodkaliumlösung (Jakowkin. Dawson. C. H. Beagers und D. L. Chapman) 242

Molekulargewichtsbestimmung (E. Beckmann) 441

Dampfstrommethode für die Bestimmung von Molekulargewichten. (E. Beckmann) 442

Modifikation des Beckmann'schen Siedeapparats (E. Rupp) . . . 442

Demonstration fester Lösungen (E. Beckmann) 443

Über das Niederschlagen und Auflösen von Metallsulfiden (Ostwald. G. Bruni und M. Padoa) 621

Beziehung des Schmelzpunktes zum Ausdehnungskoëffizienten der starren Elemente (Th. Carnelley. Raoul Pictet. J. v. Panayeff. H. F. Wiebe) 621

Über die Theorie des Abtropfens (Th. Lohnstein) 623

Über die Molekulargrössen einiger Salze in Pyridin (Schroeder. P. Walden und M. Centnerszwer. Jones und Getman. Smits) 623

Organische Lösungs- und Ionisierungsmittel (P. Walden) 625

Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel (E. H. Büchner. Gore) . 625

Schutzvorrichtung für die Kauffmann'sche Luftpumpe (P. H. Eykman) 625

Kryoskop (E. Gilson) 626

Chronograph (Robert Ludwig Mond und Meyer Wildermann) 628

Bestimmung von Metallen durch Leitfähigkeitsmessungen (Julius Donau) 703

Natur der schwarzen Palladiumlösung (Julius Donau) 704

Absorption von Gasen durch Holzkohle (James Dewar) 704

Seite

Apparat zur Herstellung äusserster Vakua (Georges Claude und René J. Levy. Blythswood und H S. Allen) 705
Rheostat für elektrolytische Analysen (G. Pascalis) 705
Quecksilberunterbrecher mit Kompression (W. Kiesewetter) 705
Elektrochemische Literatur (Lorenz. R. Lucion. Julius Meyer. H. Danneel. O. Sackur 765
Verhalten des Baryumkarbonats bei hohen Temperaturen (Alexis Finkelstein. Isambert. H. E. Boeke) 766
Wasserstoffentwicklung beim Arsennachweis im Marsh'schen Apparat (A. Gautier. G. Lockemann. H. B. Bishop. Zoltau de Vamossy. C. Mai 767

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden. Operationen, Apparate und Reagenzien. Von **W. Fresenius** unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Literatur (M. v. Schmidt. Carl Arnold. E. Barral. Camille Poulenc. E. Merck. Vittorio Villavecchia, G. Fabris und G. Rossi. Albert H. Low) 47
Reduktion von Metalloxyden mit Aluminiumkarbid (John Norman Pring) 50
Tiegel, Rohre, Schiffchen etc. aus reiner Magnesia (Königliche Porzellan-Manufaktur in Berlin) 50
Gefässe aus geschmolzenem Quarz (Berthelot) 50
Bürettenhalter (A. T. Lincoln) 51
Zinkhydroxyd als Reagens (Bacovesco) 51
Herstellung von Stickstoff aus der Luft (A. Hulett) 52
Flüchtigkeit der Kieselsäure (Kehrmann und Flürscheim. Carl Friedheim und Alfred Pinagel) 116
Erzprobenahme und Zurichtung des Durchschnittsmusters zur Analyse (F. Janda) 117
Anwendung des Ultramikroskops (L. Michaelis) 117
Absorption von Stickstoff und stickstoffhaltigen Gasen durch Mangan (A. P. Lidoff) 117
Gasanalytischer Apparat (V. Karlik) 117
Gasentwicklungsapparat (H. Arzberger) 118
Scheidetrichter mit Bürette (Ed. Donath) 118
Quecksilberverschluss für Heber (Ferd. Pilz) 119
Rektifikationsrohr (Angelucci) 119
Filtrierröhrchen (H. P. Mason) 119
Über die Beschaffenheit von Filtrierasbest (Karl Windisch) . . . 120
Luftdichte und säurefeste Korkstopfen 120
Bestimmung löslicher Bestandteile in Grundstoffen und Präparaten (P. Van der Wielen) 345
Qualitative Rauchgasanalyse mit Kohle (Hans Rygård. Pfeiffer) 345
Apparat zur Untersuchung von Gasen (Rudolf Fieber) 346
Löslichkeit des Goldes in verschiedenen Oxydationsmitteln (Viktor Zenher) 347
Probenahme bei silberhaltigem Werkblei in Blöcken (J. Asbeck) . 347
Einfluss verschiedener Glassorten auf die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung (H. Schönewald u. K. Barelt) 348
Einsatzhülsen für den Gooch-Tiegel zur Quotientenbestimmung der Rübe (Rümpler) 349
Wasserentnahme aus tiefen Gewässern (E. Fricke) 349
Bunsenbrenner mit Siebaufsatz (F. Allihn) 349
Klärmittel für die Inversions-Polarisation (Nowakowski) 350

Seite

Bücher allgemein analytischen Inhalts (F. P. Treadwell. A. Stavenhagen, H. Wöbling und H. Winter. Otto Vogel. Friedrich Goppelsröder. George William Rolfe A. Hollard und L. Bertiaux) 443
Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung für Kalzium- und Oxalsäurebestimmungen (Heinrich Walland. Th. W. Richards. Ch. F. Mc. Caffrey und Harold Bisbee) 445
Apparat zur Gasanalyse (J. Wilson) 447
Extraktor (Andrea Sanna) 447
Darstellung von Persulfaten (E. Müller. Skirrow) 448
Zur Veraschung organischer Substanzen mit Magnesia (H. Klein) . 448
Die Urmafse für die Titerstellung bei der Mafsanalyse (W. Fresenius. G. Lunge. J. Sebelien. J. Wagner. O. Kühling. Charles E. Caspari) 522
Über die Wirksamkeit der Reinigung durch Zentrifugieren (Th. W. Richards) 628
Messung sehr tiefer Temperaturen (James Dewar) 629
Empfindlichkeit der Platinwiderstandsthermometer (W. Jäger und H. v. Steinwehr) 629
Photometrische Lichteinheit (J. Violle) 629
Photochemische Messungsmethoden für klimatologische Zwecke (John Sebelien) 629
Analyse des Natriumsuperoxyds (Richard Laseker) 629
Anwendung des Silberperoxyds als Oxydationsmittel und Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten (R. Kempf. Marshall. Treadwell. Knecht und Hibbert) 630
Anwendung des Titantrichlorids in der volumetrischen Analyse (Edmund Knecht und Eva Hibbert. Grossmann) 632
Gasanalyse (M. Strache, Genzken und Jahoda. E. Babb. Nowicki. Moller. Karl Jung. O. Brunk. V. Macri. Albert-Levy und Pécoul. George F. Joubert. B. Calkins. Otto Pfeiffer. Korbuly. O. Neill) 632
Bestimmung des Hundertpunktes der Ventzke'schen Skala von Saccharimetern (O. Schönrock) 638
Farbenskala beim Arbeiten mit Nessler's Reagens (H. Büeler de Florin) 640
Zwei Formen der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe (Alfred Stock) 641
Differential-Aräopyknometer (H. Rebenstorff) 641
Elektrischer Ofen (John A. Harker) 644
Bad zur Erzielung konstanter niedriger Temperaturen (A. Given) . 644
Apparat zum Auffangen des Stickstoffs (R. Marquis) 645
Automatische Messpipette (Georg Schmidt und v. d. Eltz) . . . 646
Sicherheitspipetten (B. M. Mukerjee) 646
Trockenapparat (Fr. Bolm) 647
Schüttelhülse zur Azidbutyrometrie (G. Ambühl) 648
Selbstzündender Bunsenbrenner (Herm. Schimmel) 648
Angreifbarkeit des Glases als Fehlerquelle bei Stickstoff- und Ammoniakbestimmungen (Eduard Jalowetz) 649
Titerstellung von Permanganatlösungen (C. Lang) 649
Das spezifische Gewicht von Kochsalzlösungen (H. C. Hahn) . . . 706
Erzeugung von Luftleere durch Luftabsorption mit stark gekühlter Kohle bei Vakuumdestillationen (A. Wohl und M. S. Losanitsch. E. Erdmann) 706
Behandlung von Niederschlägen für die Auflösung und nochmalige Ausfällung (F. A. Gooch) 708
Benutzung von Umkippthermometern zur Tiefenmessung im Meere (E. Ruppin) 708

Seite

Apparat zum Borsäurenachweis (O. V. Spindler) 709
Hilfsapparate zur Untersuchung von Fetten (Johannes Prescher) 710
Laboratoriumsgeräte (W. Lenz) 710
Extraktion-apparat mit Quecksilberverschluss (O. v. Czadek) . . . 711
Kühler mit Kugelverschluss (Fritz Hinden) 711
Melasse-Pyknometer (F. Schubert) 712
Entlüftungs- und Spindelungs-Apparat (K. Ulrich) 712
Herstellung von neutraler Ammoniumzitratlösung (A. D. Cook) . . 713
Herstellung arsenfreien Zinks (Otto Hehner) 713
Neues Verfahren der chemischen Analyse (M. Gonnermann. W. Fresenius und W. Tetzlaff) 768
Erzeugung hoher Temperaturen (Alb. Rudling) 769
Methodik der Elektroanalyse (N. Puschin und R. Trechzinski) . 769
Form und Material für rotierende Kathoden (Herbert E. Medway) 770
Bestimmung der Verbrennungswärme mit Hilfe der Berthelot'schen kalorimetrischen Bombe (P. Zoubof. Berthelot und Delépine) 771
Gemischte Indikatoren (Max Scholtz) 772
Titerstellung der Lauge fur Stickstoffbestimmungen (F. Mach) . . 772
Filtration sehr feiner Niederschläge (C. S. Palmer) 772
Saugtrichter mit lose eingelegter Filterplatte (J. Katz) 773
Poröse Tonfilter (J. G. Parker und E. E. M. Payne. Kommission der internationalen Vereinigung der Leder-Chemiker) 773
Thermometerglas und Thermometerkühlung (G. Müller. H. S. Allen) 773
Büretten mit selbsttätiger Füllung und Einstellung (G. Lunge) . . 773
Ersatz kleiner Scheidetrichter (J. R. Doht) 774
Apparat zur Entnahme von Flüssigkeitsproben aus beliebigen Tiefen (H. Mittler und L. Neustadtl) 774
Automatischer Sparbrenner (Wagner und Munz) 775
Luftpumpe (K. T. Fischer. F. Florio. Gaede) 775
Erzeugung eines kontinuierlichen Kohlenoxydgasstromes (A. P. Lidoff) 775
Prüfung des Zinkoxyds (L. L. de Koninck) 776

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von **H. Weber.**

Zur Bestimmung der Phosphorsäure (F. Raschig) 52
Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl (H. B. Pulsifer. Walters und Miller. G. T. Dougherty) 53
Zur Bestimmung von Zirkon neben Titan, insbesondere in Gesteinen (M. Dittrich und R. Pohl) 55
Zur Bestimmung und Trennung des Zinks auf elektrolytischem Wege (A. Hollard) 56
Analyse des Aluminiums und seiner Legierungen (F. Regelsberger. F. Sibbers. A. E. Hunt. G. H. Clapp und J. O. Handy. J. O. Handy. Balland. H. Moissan. E. Defacqz. D. Vitali. M. Jean. E. Kohn-Abrest. G. Klemp. E. Donath. H. von Jüptner) 242
Über Zinnanalysen (E. Victor. Th. Goldschmidt) 449
Zur Trennung und Bestimmung des Antimons auf elektrolytischem Wege (A. Hollard. H. Ost und W. Klapproth) 452
Zur Bestimmung des Quecksilbers in Erzen (R. Biewend) 453
Bestimmung von Arsen in Eisen und Stahl (G. L. Norris) 525
Mafsanalytische Bestimmung des Thalliums (V. Thomas) 525
Quantitative Bestimmung des Eisens (F. Seiler und A. Verda. H. Morath) 526
Bestimmung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak, speziell in Zinnbeizen (G. v. Knorre. W. Ackermann. J. Donath. Thum) 527

Seite

Titerstellung in der Jodometrie (H. Ditz und B. M. Margosches. H. Ditz und H. Knöpfelmacher. H. Ditz) 530
Analytische Methoden zur Erkennung der Stickstoffmetalle (Th. Curtius und J. Rissom) 533
Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen (G. Lunge und R. Stierlin. A. Thiel) 714
Bestimmung der Schwefelsäure nach der Benzidinmethode (G. von Knorre. F. Raschig) 776
Bestimmung des Schwefels im Eisen (J. O. Roos) 782

III. **Chemische Analyse organischer Körper.** Von **P. Dobriner** unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Isolierung und Trennung der wichtigsten organischen Säuren (N. Schoorl) 120
Nachweis von Harzölen in Mineralölen (G. Halphen 254
Charakterisierung von Laktonen (Blaise und A. Luttringer) . . 350
Eisenchlorid als Reagens auf Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure (L. Rosenthaler) 351
Kapillaranalytischer Salizylsäurenachweis mittels Eisenchlorids (Ph. Merl) 352
Kolorimetrischer Nachweis sehr geringer Zuckermengen (Ventre Pacha) 352
Neue Alkaloid-Reaktionen (Helet) 353
Abscheidung von Aldosen durch sekundäre Hydrazine (Rudolf Ofner) 534
Eine neue Reaktion der Ameisensäure (Ezio Comanducci) . . . 535
Entflammungstemperatur der einwertigen Fettalkohole und ihrer wässrigen Lösungen (P. N. Raikow) 650
Reaktion auf Ketohexosen (Henry J. Horstmann Fenton) . . 650
Farbenreaktion des Methylfurfurols und seiner Derivate (H. J. H. Fenton und P. Millington) 650
Nachweis der Zitronensäure (T C. N. Brocksmit) 651
Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole (Paul Sabatier und J. B. Senderins) 783
Reagens auf Phenole (J. Aloy und F. Laprade) 784
Farbe und Absorptionsspektren organischer Verbindungen (L. A. Tschugajeff) 784
Nachweis von Digitalin (C. Binz. Trapp) 785
Nachweis von geringen Mengen Kolophonium im Naphtalin (Rudolf Hodurek) 785
Einwirkung von Salpetersäure auf tertiäre Alkohole (M. J. Konovalof und N. Manersky) 786

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Vereinfachte Elementaranalyse (M. Dennstedt. Charitchkoff. P. Schützenberger. Ed. Lippmann) 57
Bestimmung des Quecksilbers in organischen Verbindungen (E. Rupp und Ph. Möll. E. Rupp und Kraus) 122
Bestimmung von Phosphor und Arsen in organischen Verbindungen (C. Monthulé) 255
Analyse von Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindung nach Kjeldahl (Cl. Flamand und B. Prager) 255
Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (Fritz Pregl) . . . 353
Abänderungen der Kjeldahl'schen Methode (H C. Sherman und M. J. Falk. Sherman, Laughlin und Osterbey) 353

Seite

Über die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungsmethode (S. P. L. Sörensen und C. Pedersen. Kutscher und Steudel) . . . 354
Bestimmung des Stickstoffs in Lysin und ähnlichen Verbindungen (S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen. Kutscher und Steudel) 354
Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (Bernhard Schöndorff. Bernhard Schöndorff und Argutinsky) 651
Rasche Elementaranalyse gewisser organischer Verbindungen (John Norman Collie) 786

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Bestimmung und Nachweis des Tribromphenolbromids (S. J. Lloyd) 59
Bestimmung des Phenols (S. J. Lloyd) 59
Bestimmung der Gerbsäure (W. P. Dreaper) 60
Die Indikatorreagenzien bei der quantitativen Bestimmung der Glukose mit der Fehling'schen Lösung (G. Griggi. Beulaygue. P. Berti) 123
Bestimmung von Methylalkohol im Formaldehyd (R. Gnehm und F. Kaufler. Heinrich Bamberger) 123
Über Ameisensäure und deren titrimetrische Bestimmung (E. Rupp) 256
Bestimmung von Phenolen in Arzneien (E. Barral) 257
Bestimmung des Tannins (P. Feldmann) 258
Bestimmung von Ammoniak und Amiden (J. Effront) 355
Trennung der primären und sekundären Aminbasen (O. Hinsberg und J. Kessler. Solonina) 357
Über Zuckerbestimmungen (Sonntag) 652
Titration des Indigos mit Hydrosulfit (A. Wangerin und D. Vorländer) 652
Bestimmung des Morphins (C. Reichard) 653
Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen (H. Hibbert und J. J. Sudborough) 787
Polyrotation der Zuckerarten (E. Roux. Tanret) 788

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche. Von **L. Grünhut**

Wärmemessung, Verbrennung und Brennmaterialien (H. von Jüptner. W. Hans. R. Grünewald) 61
Bestimmung der Salpetersäure, insbesondere im Wasser (M. Busch. A. Gutbier) 62
Bodenanalyse (J. M. van Bemmelen. A. Atterberg) 65
Hilfsbuch für agrikulturchemische Untersuchungen (P. Krische) . . 126
Bestimmung der schwefligen Säure im Hackfleisch (H. Lührig. H. Matthes und Fr. Müller. W. Fresenius und L. Grünhut. A. Kickton) 127
Zur Untersuchung von Milch (Th. Lohnstein. Fleischmann. W. Möslinger. S. Küttner und Chr. Ulrich) 128
Gefärbter Tafelsenf (A. Beythien. P. Bohrisch. W. Schmitz-Dumont. P. Süss. P. Köpcke) 131
Untersuchung von Schokoladenmehl und Haferkakao (A. Beythien und H. Hempel. R. Peters. A. Beythien. A. Goske) . . 132
Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in der Luft (L. de Saint-Martin) 133
Nachweis von p-Phenylendiamin in Haarfärbemitteln (R. Sendtner. E. Erdmann) 134
Bestimmung von Kolophonium neben Fettsäuren (D. Holde und Marcusson) 135

Seite

Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften und Obstkonserven (E. Spaeth. A. Beythien. P. Degener. Juckenack und Pasternack. F. Evers. H. Lührig. R. Woy. P. Buttenberg. H. Matthes, F. Müller und O. Rammstedt. E. Lepère. R. Hefelmann. A. Beythien und L. Waters. A. Juckenack. E. Baier. F. Morschöck. R. Kržižan und W. Plahl. M. Dominikiewicz. W. Ludwig. Kunz. R. Sendtner. K. Farnsteiner. A. Beythien und P. Bohrisch. S. Küttner und Chr. Ulrich. H. Matthes und F. Müller. W. Rassmann. Th. Wetzke. K. Farnsteiner und W. Stüber. W. Schmitz-Dumont. R. Kobert. Verein deutscher Fruchtsaftpresser. R. Otto und B. Tolmacz. R. Hoffmann. Frehse. Brunner. W. Lohmann. E. Ewers. E. von Raumer. A. Juckenack und H. Brause. F. Strohmer. E. Hotter. L. M. Tolman, L. S. Munson und W. D. Bigelow. Truchon und Martin Claude. A. Bömer. O. Henzold. G. Marpmann. E. Senft. A. Desmoulièrés) 359

Untersuchung von Zuckersirup (N. Leonard und H. M. Smith. L. K. Boseley. A. K. Miller und J. P. Potts. N. Leonard. Ch. G. Matthews und A. H. Parker. W. Bersch) 394

Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl (L. Gadd) . . . 455

Nachweis von Äthyläther im Branntwein (B. Fischer) 455

Prüfung des Weines auf Fluor (Ch. Blarez) 456

Bestimmung der Borsäure in Wein, Früchten u. s. w. (A. H. Allen und A. R. Tankard. C. E. Cassal und H. Gerrans) 457

Manganbestimmung im Trinkwasser (A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft) 457

Schmelzpunktsbestimmung in Asphalt und Pech (Kraemer und Sarnow) 458

Die Viskosität der Seifenlösung als Kennzeichen für die Reinheit von Fetten (Rising. Babcock. Blasdale. H. Abraham. W. Ostwald. H. C. Sherman und H. Abraham) 654

Über indisches Bienenwachs (D. Hooper. G. Buchner) 657

Technische Bestimmungen der Weinsteinsäure (P. Carles. W. Möslinger) 658

Prüfung des technischen Wasserstoffsuperoxyds (G. Arth) 660

Anwendung biologischer Untersuchungsmethoden in der Nahrungsmittelchemie (Uhlenhuth. M. Piorkowski. E. Ruppin. G. von Rigler. Nötel. G. Gröning. Jess. A. Juckenack. Baier. V. Sion und N. Laptes. A. Schütze) 718

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden. Von **H. Mühe.**

Untersuchung von Peru- und Kopaïvabalsam (Beitter) 66

Nachweis von Morphin und Kodeïn (Marquis. C. Reichard) . . 67

Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen (Otto Schmatolla) . . 68

Bestimmung des Phenols (Moerck) 70

Titrimetrische Bestimmung des Quecksilberchlorids in Sublimatpastillen (Benno Corradi) 70

Über die Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl (E. Schmidt und H. Ekroos. Konrad Stich. Max Kassowitz. Adolf Fränkel. Paul Gerlinger. A. C. Christomanos) 135

Untersuchung und Wertbestimmung von Senfölen (J. Gadamer. B. Grützner. Schimmel u. Co. K. Dieterich. Vuillemin. Firbas. Kremel) 258

Wertbestimmung von Kaliumjodid (Thos. S. Barrie) 536

Bestimmung des metallischen Eisens im ferrum reductum (A. Marquardt. E. Schmidt) 536

Seite

Bestimmung des Arsens im Ferrum reductum (E. Saville Peck) . 537
Untersuchung von Quecksilberpräparaten (H. P. Madsen. E. Rupp. G. Meillière. F. Utz. K. Klingele) 537
Darstellung und Wertbestimmung von Chloroformwasser (M. Mansier) 661
Nachweis von Tonka-Bohnenextrakt im Vanilleextrakt (Deutsch-Amerikanische Apothekerzeitung) 662
Untersuchung von Mandelöl (Schimmel u. Co.) 662
Bestimmung des Akonitins (H. Ecalle) 662
Kolchizingehalt der Blüten von Colchicum autumnale (J. B. Nagelvoort) 663
Santoninprobe (Percy Pain) 663
Wertbestimmung von Semen strophanti (Caesar und Loretz) . . 664
Bestimmung von Phenol bei Gegenwart von harzartigen Substanzen (John C. Thresch) 664
Über die refraktometrische Untersuchung ätherischer Öle (Utz) . . 725
Die Beziehungen des Asche- und Kaliumkarbonatgehaltes vegetabilischer Pulver zu ihrem Feinheitsgrade (Karl Dieterich) 725
Prüfung der offizinellen Benzoësäure auf Chlor (P. Süss. P. N. Raikow) 726
Nachweis von Kurkuma in gepulverter Rhabarberwurzel (Anselmier. Arzberger) 727
Wertbestimmung von Cortex Granati (W. Stoeder) 727
Prüfung von Codeïnum phosphoricum (Ph. Ludwig) 728
Bestimmung von Kodeïn im Opium (Charles E. Caspari) . . . 729
Prüfung von Glyzerophosphaten (Riedel) 729
Prüfung von Verbandwatte (Russenberger) 730
Über Harze (A. Tschirch und W. Bergmann. Hirschsohn. Karl Dieterich) 789
Bestimmung von Phenol (J. F. Tocher) 793
Reaktion der Phenole (M. Manseau) 793

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von **K. Spiro**.

Eiweissstoffe (M. Christine Trebb. Max Schultze. Sydney W. Cole. Reichl) 70
Nachweis der Borsäure (L. Robin) 71
Eiweiss-Spaltungsprodukte (J. Otori. A. Loewy und C. Neuberg. R. W. Allen) 140
Bestimmung der Zellulose in Nahrungsmitteln und Fäzes (Oscar Simon und Hans Lohrisch) 141
Untersuchung der Aschen (A. Neumann) 142
Bestimmung der Bilanz von Säuren und Basen in tierischen Flüssigkeiten (F. Moritz) 142
Harnuntersuchung (Sahli. H. Bechhold. E. Salkowski. Jos. Bilinski. B. Wagner. H. Citron. Rudolf Adler und Oscar Adler. Ad. Jolles. C. Neuberg und Wilh. Neimann. B. Tollens. C. Neuberg. V. Frommer. Ludw. Lindemann. E. Nicolas. A. Gürber. Martin Krüger und Jul. Schmidt. Fr. W. Schildbach. Alex. Raphael. E. Abderhalden und Fr. Pregl. Paul Ehrlich. O. Neubauer. Rich. Bauer. Erwin Rohde. E. Voisenet) 397
Volumenbestimmung der Blutkörperchen (Julius Bence) 540

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von **A. Czapski**.

Zerstörung der organischen Substanz bei dem Nachweis von Metallgiften (A. Grigorjew) 143

Seite

Nachweis des Digitalins (C. Binz) 143
Nachweis von Strychnin in den Knochen (Angelo de Dominicis) 266
Bestimmung und Nachweis der Kakodylsäure (H. Imbert und E. Badel. L. Barthe und R. Péry. Gautier) 266
Zum Nachweis von Blut (Palleske. Richter. Hermann Pfeiffer) 267
Literatur (Julius Kratter) 665
Bestimmung von Arsen in Farben und Tapeten (Peter Klason und John Köhler. H. Strauss) 666
Nachweis von Arsen (W. Scholtz) 666
Nachweis geringer Mengen Silber (Kunz-Krause) 667
Bestimmung der Salpetersäure (Fleury) 667
Zum Nachweis von Atropin (C. Ipsen) 794

V. Atomgewichte der Elemente. Von **A. Czapski.**

Das Atomgewicht des Lanthans (B. Brauner und Fr. Pavliček. H. C. Jones) 72
Bericht des internationalen Atomgewichtsausschusses für 1906 . . . 144
Bestimmung des Atomgewichts von seltenen Erden (Otto Brill. Krüss. W. Wild. Brauner und Pavliček) 268
Das Atomgewicht des Siliziums (E. Jordis. Julius Meyer. van Bemmelen. R. Ruer) 405
Die Atomgewichte von Natrium und Chlor (Th. W. Richards und R. C. Wells) 459
Die Atomgewichte von Wasserstoff und Stickstoff (A. Leduc. Guye und Mallet. Guye und Bogdan. Jaquerod und Bogdan. Guye und Pintza) 668
Das Atomgewicht von Strontium (Th. W. Richards) 780
Die Atomgewichte von Wasserstoff und Stickstoff und das Molekulargewicht von Kohlenoxyd (Lord Rayleigh) 795
Das Atomgewicht von Kohlenstoff und Beryllium (Ch. L. Parsons. Strecker) 795

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Änderung der Zuckersteuer-Ausführungsbestimmungen *1*
Anweisung zur chemischen Untersuchung von Baumöl *3*







Zur Bestimmung des Feinsilbers in grossen Quantitäten silberner Münzstücke.

Von

Dr. C. Hoitsema.

(Mit 7 Abbildungen.)

Zur Feststellung des Gehaltes an Feinsilber in grossen Quantitäten silberner Münzstücke müssen bestimmt werden: 1. das Bruttogewicht der Stücke und 2. der mittlere Silbergehalt. Beide Grössen sind durch ihre experimentelle Bestimmung mit einem gewissen Fehler behaftet, aus dessen Feststellung ein Schluss gezogen werden kann auf die Genauigkeit der Ziffer des Endresultates.

Ich habe mich bemüht den Einfluss der Fehler, welche den Bestimmungsmethoden in ihren gegenwärtigen Formen noch anhaften, zu verringern. Ich darf vielleicht hier schon hervorheben, dass diese neue Methode zur maſsanalytischen Gehaltsbestimmung von Silbermünzen allen anderen derartigen Bestimmungen auf dem Gebiete der quantitativen Analyse, was Genauigkeit betrifft, weit überlegen ist.

Eine kurze Erwähnung der zwei bis jetzt an der hiesigen Münze gebräuchlichen Methoden möge vorangehen:

I. Von dem zu untersuchenden Münzvorrat wurde eine Durchschnittsprobe genommen (bei den grösseren Münzen $^1/_2$—1 $^0/_0$, je nach der Anzahl, bei Scheide-Münzen etwa 4 $^0/_0$). Nach genauer Abwägung wurde die Probe unter einer Kohlendecke eingeschmolzen, die Schmelze im Tiegel der Erstarrung und weiteren Abkühlung überlassen, nachher der erhaltene Metallklumpen gut gebürstet und mitsamt den aus der Kohle und aus dem Material der Innenseite der Tiegelwand durch Schlämmen abgesonderten feinen Metallteilchen auf's Neue gewogen. Zuvor waren aus der Schmelze einige Schöpfproben (3—6 *g*) genommen und auf gebräuchliche Weise analysiert worden. Der so gefundene Wert für den Silbergehalt wurde dann im Verhältnis des eingeschmolzenen Metalles zu dem nach dem Schmelzen zurückgewogenen berechnet.

Diese Umrechnung stützt sich auf die Annahme, dass der Gewichtsverlust beim Schmelzen nicht zum Teil, sondern vollständig seinen Ursprung findet in der Reduktion des unter der oberen Schicht der Münzen vorhandenen Sauerstoffverbindungen, und dass deshalb kein Verlust durch Verflüchtigung oder mechanische Mitführung infolge des Schornsteinzuges oder dadurch, dass ein Teil des Metalles durch die Tiegelwände aufgenommen wird, stattgefunden hat. Eine so ausgeführte Gehaltsbestimmung ist nicht sehr genau, allein man hat sich bis auf den heutigen Tag mit ihr zufrieden gegeben, weil die Methode eine sehr einfache war, und weil man ihre Fehler nicht genau beurteilen konnte. Das ist nun anders geworden, wie ich weiter unten näher darlegen werde.

II. Die zweite der erwähnten Methoden wurde nach sehr ausführlichen Untersuchungen zwischen den Jahren 1865 und 1869 für besondere Fälle hier eingeführt; sie galt für fehlerfrei, was jedoch nicht genau zutrifft. Ihre Ausführung ist folgende: Zuerst wurde wieder ein Durchschnittsmuster abgesondert, indem jedem der Münzstücke auf mechanischem Wege ein bestimmter Teil entnommen wurde (die Verteilung dieser Partien über die Münzstücke kommt unten noch zur Sprache). Von dem so erhaltenen Probemetall, aus gleichförmigen Stückchen bestehend, wurde so viel genau in einer Portion abgewogen, wie für eine bestimmte grössere Anzahl, gewöhnlich 125 kleine Silberproben (von 1 *g* Silber), gefordert wird. Das Metall wurde gelöst, die Lösung auf ein bestimmtes Volum verdünnt und gewogen. Aus derselben wurden dann mehrere bestimmte, nachher gewogene Mengen abpipettiert (1 *g* Silber gelöst enthaltend), welche wie eine gewöhnliche Silberprobe weiter verarbeitet wurden. Einfache Umrechnungen gaben dann so viel Werte für den gewünschten Gehalt wie die Zahl der letzgenannten Proben; von diesen wurde das Mittel genommen.

Dieser nicht sehr einfachen Methode, welche überdies durch die zahlreichen Wägungen eine zeitraubende ist, haften einige Fehler an, die jedoch von geringerem Einfluss sind als die der erstgenannten. Es bleibt immer schwierig, mit Genauigkeit Wägungen von grossen Glaskolben, vorher leer und später mit der Lösung gefüllt, auszuführen. Zwar ist die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Wagen genügend gross (Wägungen bis zu 8 *kg* sind auszuführen), aber nicht immer ist die grosse Oberfläche der Flaschen mit einer konstanten, gleichmäfsigen Schicht (Luft und Feuchtigkeit) bedeckt. Die Unsicherheit der Wägungen wird dadurch vergrössert und besonders noch, wenn — wie dies üblich

war — die Legierungen in denselben Flaschen gelöst (wozu Erwärmung in einem Wasserbade nötig war) und später gewogen wurden. Auch das Auflösen der Metalle ist nicht ohne Bedenken, denn die Silberlegierungen lösen sich, je nach ihrem Gehalt, schneller auf als das Feinsilber, das als Vergleichsmaterial ebenso wie das zu untersuchende Silber behandelt wird. Die entwickelten nitrosen Dämpfe sind nicht ganz silberfrei, und ein eventueller Verlust auf diesem Wege braucht bei den eigentlichen Proben und bei den Kontrollproben (»Zeugen«) nicht immer derselbe zu sein.

Endlich ist noch hervorzuheben, dass die Lösung der Silberlegierung in Salpetersäure öfters nicht vollständig klar ist, weil sich während der Abkühlung nach der Verdünnung ein geringer Niederschlag absetzt, welcher aus fein zerteiltem Gold oder anderen Körpern bestehen kann. Wenn es nun nicht gelingt bei jeder Portion, welche mit einer Pipette aus dieser Lösung aufgesaugt wird, einen gleichen Teil dieser Trübung mitzunehmen, so liegt auch hier wieder eine, wenn auch geringfügige, Fehlerquelle vor.

Die zuletzt beschriebene Methode wurde hier stets angewandt bei der mittleren Gehaltsbestimmung von neu angefertigten Münzstücken, für deren Feingewichtsberechnung sie einen Faktor lieferte.

Die erste Methode ist die ältere. Sie war bis vor kurzem noch in Anwendung für die Wertberechnung von allen Silbermünzen, welche der Münze zum Einschmelzen überwiesen wurden.

Es schien mir wünschenswert diese Methoden durch eine einzige zu ersetzen, welche eine noch höhere Genauigkeit und zu gleicher Zeit eine schnelle Ausführung zuliess. Dieses Problem ist auf die denkbar einfachste Weise gelöst worden. Kurzgefasst: die gewöhnliche Silberprobe (entsprechend 1 *g* Feinsilber), wobei jede Portion des Probemetalles getrennt gelöst und direkt der Analyse unterworfen wird, ist beibehalten, nur wird sie in vielfach vergrössertem Mafsstabe ausgeführt. Die Resultate sind über Erwarten günstige; das wird man aus der folgenden, mehr ins Einzelne gehenden Beschreibung ersehen.

Auch bei der neuen Methode muss zuerst von einer zu untersuchenden Portion von Münzstücken eine gewisse Anzahl genommen werden, von welcher man mit Recht behaupten kann, dass ihr mittlerer Silbergehalt derselbe ist, wie derjenige des ganzen Vorrates. Von jedem dieser Stücke wird dann wieder aufs Neue ein Teil abgenommen, von

dem dasselbe gesagt werden kann. Man erhält so ein Durchschnittsmuster, das eigentliche Probemetall.

Für die überall angewandte Silberprobe nach Gay-Lussac, verbessert durch Mulder und durch Stas[1], wird so viel Legierung eingewogen, dass in derselben so nahe wie möglich 1 *g* Feinsilber vorhanden ist, in Salpetersäure gelöst, mit 100 *cc* einer Kochsalzlösung von bestimmter Konzentration (»normale[2]) Lösung«) gefällt und klar geschüttelt. Wie weit bei der stattfindenden Reaktion die Menge der Silber- und der Chlorionen in der Lösung noch vom »neutralen Punkte« entfernt ist, wird festgestellt durch tropfenweise (konstante Tropfen von $^1/_{20}$ *cc*) Zufügung von sogenannter Zehntel-Kochsalz- oder -Silberlösung[3]). Es wird so der Endpunkt der Reaktion eingestellt auf das Eintreten des »gegenseitigen Niederschlages«, wie der Zustand genannt wird, wenn gleiche Mengen (zum Beispiel 5 Tropfen) der zwei Zehntellösungen in den beiden Hälften der klaren Lösung gleich starke Trübungen verursachen. Abgesehen vom Tropfglas sind die einzigen angewandten Instrumente die Wage und die Stas'sche Pipette, letztere fast immer von 100 *cc* Kapazität.

Für die neuen Bestimmungen brauchten nur die Apparate geändert zu werden. Dazu wurde eine Stas'sche Pipette von 2 Liter Inhalt angefertigt: die »Normalsalzlösung« hat dieselbe Konzentation beibehalten wie früher; die Zufügung von Tropfen konnte jetzt aus Büretten geschehen, welche zur leichteren Füllung mit den Vorratsflaschen der Zehntellösungen verbunden waren. Eine grosse Gehaltsprobe wird jetzt nach folgender Schablone gemacht: Nachdem durch eine kleinere Vorprobe die Konzentration der Normal-Salzlösung (welche ein wenig variieren kann) festgestellt ist, wird auf Grund dieser Bestimmung eine Menge der Legierung eingewogen (deren Gehalt ungefähr bekannt sein muss), welche sehr nahe an 20 *g* Silber enthält, also zum Beispiel von den

Niederländischen	$2^1/_2$, 1 oder $^1/_2$ Gulden	(Gehalt 940 $^0/_{00}$)	21,165 *g*
«	Scheidemünzen	(« 640 «)	31,250 «
Ost-Indischen	«	(« 720 «)	27,780 «

---

1) Mulder, die Silberprobiermethode, 18. Stas, Oeuvres, Tome I.

2) „Normal" bedeutet in der Münzchemie etwas anderes als in der gewöhnlichen Maßanalyse. Normale Kochsalzlösung hat eine solche Konzentration, dass 100 *cc* derselben 1 *g* gelöstes Silber niederschlagen.

3) Im Verhältnis von 1 : 10 verdünnte „normale" Kochsalzlösung und damit äquivalente Silbernitratlösung.

Jede Portion wird in eine Flasche von 3 Liter Inhalt gebracht, in welcher sich die ganze weitere Behandlung abspielt, auf ganz analoge Weise wie bei den »kleinen« Gehaltsproben. Die Flaschen sind über die obere Hälfte schwarz lackiert und befinden sich während der Arbeit in schwarzen, oben offenen Blechbüchsen, wodurch die Wirkung des Lichtes auf das Chlorsilber in genügender Weise ausgeschlossen ist. Für das Schütteln der Flaschen dient eine speziell für 4 Flaschen eingerichtete Maschine, welche von einem Elektromotor getrieben wird.

Wie bei den »kleinen« Proben Kontrollversuche mit 1 *g* Feinsilber in beliebiger Anzahl bei jeder Serie gemacht werden, auf welche die Endresultate bezogen werden, so würden hier solche Kontrollproben von 20 *g* Feinsilber zu machen sein. Wiewohl eine Beschwerde über grossen Silberverbrauch nicht schwerwiegend sein kann, sind übrigens geringere Mengen für den Zweck als genügend zu betrachten; ich nehme daher meistens Kontrollproben von 5 *g*, wofür noch eine Stas'sche Pipette von 500 *cc* in Gebrauch genommen wird, deren Verhältnis zu der 2000 *cc*-Pipette mit grosser Genauigkeit festgestellt ist, welches Verhältnis bei neuen Pipetten mehrere Male aufs Neue zu bestimmen ist. Es kann dies geschehen durch zahlreiche Abwägungen mit Wasser oder auch durch eine Anzahl vergleichender Proben an Feinsilber. Letztere Methode ist die einfachere.

Es gibt nun mehrere Punkte, welche bei der praktischen Durchführung dieser »grossen« Silberprobiermethode einige Aufmerksamkeit verdienen; jeder für sich hat zwar keinen grossen Einfluss, aber für das Erreichen von gut übereinstimmenden Resultaten ist bei der überaus grossen Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode eine entsprechende Würdigung solcher Kleinigkeiten notwendig. Ich gehe daher etwas näher darauf ein.

Die Probenahme. In der Hauptsache wende ich hierbei die schon lange bekannten Methoden an, welche allerdings in keiner anderen Abteilung der chemischen Analyse solch' eine befriedigende Lösung der bekannten Schwierigkeiten, welche das Probenehmen an festem Material im allgemeinen mit sich führt, gefunden haben, wie gerade bei den Münzen. Man wusste schon lange, dass bei den Silbermünzen durch Seigerung Gehalts-Ungleichmäſsigkeiten auftreten, welche eben durch die grosse Empfindlichkeit der Untersuchungsmethode selbst an jedem einzelnen Stücke aufzufinden sind, es sei denn, dass der Betrag dieser Differenzen nicht bei allen Gehalten derselbe ist. Schon Pélouze hatte diese Kenntnis dazu geführt, die Gehaltsprobe der einzelnen Münz-

stücke nicht mit einem beliebigen Teil derselben anzustellen; er gebrauchte dazu Probemetall in der Form von kleinen Zylinderchen, welche von einer dazu eingerichteten Presse aus der Münze gestossen wurden. Später hat Péligot (1848) konstatiert, dass diese Methode für die Probenahme der französischen 5-Francsstücke gute Resultate gab. In Holland wich man damals insoweit von diesem Verfahren ab, dass man nur aus dem Zentrum des Stückes einen einzelnen Metallzylinder ausstiess und diesen der Analyse unterwarf.

Auf systematische Weise wurde darauf von Stas diese französische »prise d'essai« auf ihre Anwendbarkeit geprüft; mit Hilfe von gewissen Erfahrungen über die besondere Art der Seigerung bei den Münzzainen. welche auf Münzstücke verarbeitet werden, auf welche hier nicht näher eingegangen wird [1], konnte er auf mathematischem Wege ableiten, dass die von ihm gewählte Probenahme in Wirklichkeit als richtig betrachtet werden kann; für einige Münzsorten von geringer Grösse gab er dem Probemetall in der Form von Sektoren den Vorzug. Zu gleicher Zeit wurde mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung abgeleitet, dass für die Gehaltsbestimmung einer grossen Menge von Silberstücken einer Sorte (das belgische Silber hat einen Gehalt von 900 Tausendstel) nicht notwendig alle Stücke einen Teil des Probemetalls liefern müssen, sondern dass die Gehaltsbestimmung von 1000 Münzen ein Resultat gibt, das weniger vom mittleren Gehalt der ganzen Menge abweicht, als die Genauigkeit der Probe beträgt. Diese letzte Schlussfolgerung, welche auch auf der, damals jedenfalls sehr beschränkten Kenntnis der Seigerung in Münzzainen beruhte, lässt sich sofort auf das niederländische grobe Silber (Gehalt 940 Tausendstel), dessen Entmischung bei gleichen Giessverhältnissen sicher nicht beträchtlicher ist, ausdehnen; a fortiori gilt dies für Niederländisch-Indische Scheidemünzen (Silbergehalt 720 Tausendstel). welche aus einer Silber-Kupferlegierung von der grösstmöglichen Homogenität [2]) angefertigt werden. Nur für die übrigen in der hiesigen Münze geprägten Silber-Münzen, holländische Scheidemünzen von 640 Tausendsteln Silbergehalt, wäre diese Behauptung noch zu prüfen. bevor sie als richtig anzuerkennen ist; am besten kann dies

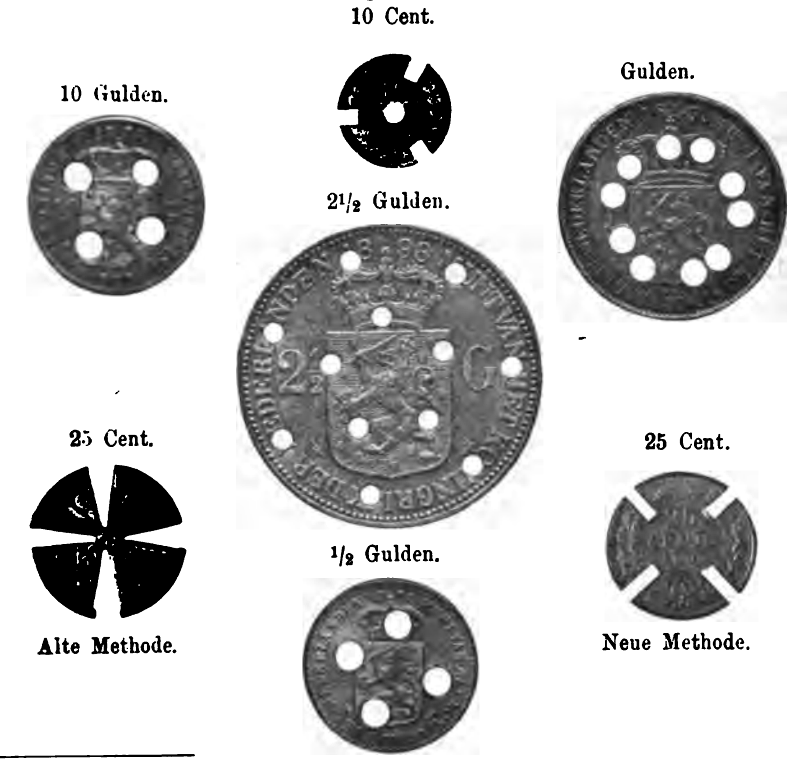
[1]) Neuere Untersuchungen über Seigerung: Hoitsema und Haagen-Smit „Liquatie van binaire metaallegeeringen". Verhandl. kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam IX, No. 2 (1905).

[2]) Der niedrigste Punkt der Schmelzkurven von Silber-Kupfer liegt bei 770°, bei einem Silbergehalt von wenig unter 720 Tausendsteln.

durch die Probe (vergleichende Gehaltsbestimmungen von je 1000 Stücken derselben Münzgattung) ermittelt werden.

Die oben genannte, von Stas (etwa 1860) näher präzisierte Methode zum Entnehmen von Probemetall von den einzelnen Münzstücken der Muster selbst ist auch bald nachher hier allgemein eingeführt worden; von Gold- und Silbermünzen werden Zylinderchen (pitons) in bestimmter Zahl entnommen. Nur für die 25-Cent-Stücke wurde den Sektoren der Vorzug gegeben: neuerdings ist auch für diese Münzsorte und für 10-Cent-Stücke das Stas'sche Verfahren eingeführt worden. Auf welche Weise das Probenehmen geschieht [1]), ersieht man leicht aus den beigegebenen Figuren 1—7, welche je ein Stück der niederländischen Münzen, nachdem aus denselben das Probemetall ausgestossen ist, in natürlicher Grösse vorstellen.

Fig. 1—7.



10 Cent. 10 Gulden. Gulden. 2½ Gulden. 25 Cent. Alte Methode. 25 Cent. Neue Methode. ½ Gulden.

[1]) Bei der Aushiebprobe der Yens in der japanischen Münze, werden drei kreisrunde Aushiebe aus den Münzen genommen (Koga und Yamagata, Berg- und Hüttenm.-Zeitung 50, 72 (1891).

Diese Figuren bedürfen keiner Erläuterung. Ich bemerke nur, dass die geänderte Probenahme für die 25-Cent-Stücke eingeführt wurde, weil das Ausstossen der Sektoren oft zu praktischen Schwierigkeiten Anlass gab. Die Dimensionen der »pitons« jener 25- und 10-Cent-Stücke und die Stellen, welche dieselben in der Münze einnahmen, sind nicht beliebige. Sie sind so gewählt worden, dass in das Probemetall, welches $^1/_n$ Teil des Stückes wiegt, auch $^1/_n$ Teil des Randes der Münze einbegriffen ist. Bei neuen Silbermünzen von relativ geringem Gehalt, welche zufolge des Weisssiedens mit einer dünnen Schicht Feinsilber bedeckt sind, muss bei richtiger Probenahme dieser Forderung unbedingt genügt werden, weil eine gewisse Menge der Legierung in der Mitte des Stückes relativ weniger dieser äusseren verfeinerten Schicht enthält als die gleiche von den Randteilen der Münze genommene Gewichtsmenge.

Die 1000 oder mehr Stücke, welche das Probemetall liefern sollen, müssen auf gleichmäfsige Weise aus der ganzen Anzahl genommen werden, wenn es sich um neu angefertigte, oder um zirkulierende Münzen handelt. Willkürlich sind sie nur dann zu nehmen, wenn die Münzen durch den Umlauf genügend gemischt worden sind, und bei denselben keine unregelmäfsige Verteilung von neueren und älteren Stücken vorkommt. Besser ist es, als allgemeine Regel festzustellen, aus jedem Sack, Beutel (oder wenn nötig aus je 2, 3 oder mehr Säcken) so viel Stücke abzusondern, dass die Gesamtmenge dieser Probestücke aus der gewünschten Anzahl besteht.

Ebenso ist in vielen Fällen das Material, das aus den gesamten »pitons« der zur Probe bestimmten Stücke besteht, auf gehörige Weise einzuengen, wenn es im Verhältnis zu der Menge der einzuwägenden Legierung übermäfsig gross ist. Ich lasse dasselbe dazu durch einen metallenen Trichter mit feiner Öffnung auf einen hölzernen Kegel fallen, über den die »pitons« sich gleichmäfsig nach allen Richtungen ausbreiten. Von den ringsum am Fusse des Kegels sich anhäufenden Metallstückchen ist dann leicht ein so grosser Teil zu sammeln, wie man ihn für die Gehaltsbestimmung ungefähr braucht.

Das Einwägen des Probemetalles für die Proben selbst muss wenigstens mit solcher Genauigkeit stattfinden, dass die Sicherheit der Gehaltbestimmung hierdurch nicht leidet. Ich gebrauche dazu eine Probierwage älterer Konstruktion, welche mit einem zweiten Wagebalken von grösserer Tragkraft wie meist üblich (bis 30 *g* statt bis 1 oder 2 *g* wie gewöhnlich) versehen ist und die gestattet,

die Legierung auf etwa $^1/_{50}$ *mg* mit Sicherheit abzuwägen. Bei der Prüfung der Wage muss man natürlich nicht nur auf die Empfindlichkeit, sondern ebenso auch auf die Genauigkeit achten. Da dieselbe Wage auch zum Wägen des Feinsilbers für die Kontrollproben dient, so erreicht man dadurch den grossen Vorteil, dass nur eine einzige Wage gebraucht wird, im Gegensatz zu der besten der oben besprochenen früheren Methoden, bei der für die Wägungen von einigen Grammen und daneben von Mengen bis etwa 8 *kg*, von verschiedenen Wagen Gebrauch gemacht wurde. Dabei war man zu umständlichen Berechnungen (und Messungen) der Verhältnisse von Armlängen der Wagebalken jener Wagen genötigt, welche jetzt ganz und gar fortfallen können. Nur ist natürlich auch jetzt noch die Kenntnis der relativen Abweichungen der angewandten Gewichte erforderlich, welche mit grosser Genauigkeit festgestellt und mehrfach kontrolliert werden müssen.

Die Pipetten. Ich benutze für diese Proben Stas-Pipetten von 2000 und 500 *cc* Inhalt (letztere für die Kontrollproben), einfachheitshalber von der gewöhnlichen, zylindrischen Form; die Endröhren haben Lumina von $2^1/_2$ *mm* (unten) und $^1/_2$ *mm* (oben). Bei Vergrösserung des Inhalts solcher Pipetten steigen die Fehler, welche dem freien Auslaufen derselben anhaften in viel geringerem Maſse. Bei der Stas-Pipette, welche für die gewöhnlichen Silberproben am meisten angewandt wird (Volum 100 *cc*), können Unterschiede in den ablaufenden Mengen der »Normal-Kochsalzlösung« bis zu 9 *mg* maximal (unter günstigen Bedingungen), also + und — 5 *mg* vorkommen. [Am besten fand ich die französische Form der Stas-Pipette mit schrägem Zuflussrohr, welches in dem unteren Abflussrohr der Pipette ausmündet; mit derselben braucht letztgenannter Wert + und — 2 *mg* nicht zu überschreiten.]

Bei meinen grösseren Pipetten bestimmte ich durch wiederholte Wägungen die auslaufenden Mengen verdünnter Kochsalzlösung. Bei solchen Wägungen, sollen sie auf Genauigkeit Anspruch haben, müssen viele scheinbar geringfügige Umstände Beachtung finden. Man arbeite in einem ungeheizten oder wenigstens geringe Temperaturschwankungen zeigenden Zimmer; die Wage ist schon stundenlang vor den Wägungen geöffnet. Die Flaschen oder Behälter, in welchen die Flüssigkeit gewogen werden soll, stehen in atmosphärischem Gleichgewicht mit der Zimmerluft. Die Pipetten sind sorgfältig entfettet, und die Reinigungen

werden öfters, zum Beispiel mit Bichromat und Schwefelsäure, wiederholt. Nach dem Füllen darf das untere Ende der Pipette nicht stark durch die Flüssigkeit benetzt sein, welche beim Abziehen der Kautschukröhre, zumal wenn jene unter Druck steht, aufspritzt; man lässt die Pipette nicht auslaufen, bevor man die unten eben austretende Flüssigkeitssäule mit derjenigen, welche man aus dem Ende der Kautschukröhre emporpresst, in Berührung gebracht hat, so dass die Flüssigkeitsbegrenzung erhalten wird, welche durch Losreissen von zwei Schichten der Flüssigkeit bei der unteren Pipettenöffnung entsteht. Anwendung von Fett ist hier besser zu vermeiden.

Beim Innehalten der beschriebenen Vorsichtsmafsregeln erhielt ich folgende Resultate:

Pipette von 500 *cc.* Auslaufzeit 75 Sekunden. Die ersten drei Füllungen ergaben: 0,500407, 0,500397, 0,500405 *kg.* Mittelwert 0,500403 *kg.* Maximale Abweichung von letzterer: 6 *mg* = etwa $\frac{1}{10^5}$.

Weitere fünf Bestimmungen (andere Lösung): 0,500655, 0,500649, 0,500653, 0,500644, 0,500651 *kg.* Mittelwert 0,500650 *kg.* Maximale Abweichung wie oben. Eine Korrektion für eine geringe Temperaturänderung der Flüssigkeit während der Versuche wurde angebracht.

Pipette von 2000 *cc.* Auslaufzeit 310—315 Sekunden. Erste Versuche: 2,001045, 2,001034, 2,001025, 2,001033, 2,001035 *kg.* Mittelwert 2,001034 *kg.* Maximale Abweichung 11 *mg* oder etwa $\frac{5}{10^6}$.

Folgende Serie: 2,003686, 2,003695, 2,003691, 2,003691, 2,003688 *kg.* Mittelwert 2,003690 *kg.* Maximale Abweichung 5 *mg* oder $\frac{2,5}{10^6}$. Auch bei diesen Bestimmungen wurde für eine geringe Temperaturänderung eine entsprechende Korrektur vorgenommen.

Es ist nicht zu leugnen, dass solche Übereinstimmungen (die sich fortwährend bewährt haben) sehr für die Anwendung dieser Pipetten sprechen.

Die Büretten, welche die Zehntel-Kochsalz- oder Silberlösung enthalten, mit welchen der Endpunkt der Reaktion aufgesucht wird, verursachen keine Fehlervergrösserung des Resultates, wenn sie den gewöhnlichen Eichbestimmungen genügen und mit einem passenden Hilfsmittel (Schellbachstreifen oder Jöckel'scher Blende) abgelesen werden. Aus ihnen wird nur eine geringe Menge der zehnfach ver-

dünnten Reagenslösung entnommen. Die Ablesungs- und die Volumen-Fehler der Büretten können 1 $^0/_{00}$ betragen; allein, wenn sie selbst $^1/_2$ $^0/_0$ gross wären, so würde doch erst bei einem überaus grossen Verbrauch von 40 *cc* der Zehntel-Lösung das Endresultat um 0,000001 geändert werden.

Die Endreaktion bleibt von gleichem Einfluss auf die Genauigkeit wie bei der kleinen Probe; ein halber Tropfen (also 0,025 *cc*, äquivalent höchstens $0{,}02^5$ Tausendstel des Gehaltes) der Zehntel-Lösung ist, nach genügender Übung, bei den höheren Gehalten wahrnehmbar. Bei niedrigeren Gehalten, bis zu 600 Tausendstel, kann die Empfindlichkeit, der stärkeren Blaufärbung der kupferhaltigen Flüssigkeit wegen, auf die Hälfte ihres Wertes fallen.

Durch Anwendung einer zum Beispiel zweimal konzentrierteren Normallösung (mit doppelter Menge des Probemetalles) lässt sich eine Verbesserung nicht herbeiführen, gerade wegen der gleichzeitigen Abnahme jener Empfindlichkeit zufolge der genannten Verstärkung der Farbe der Lösung. Wohl könnte, bei unveränderter Kochsalzlösung der Inhalt der Pipette vergrössert werden. Wenn erforderlich kann man jedoch auch durch Vermehrung der Zahl der Proben eine grössere Genauigkeit zu erreichen versuchen.

Die Normal-Kochsalzlösung muss in allen Schichten genau dieselbe Temperatur haben. Bei Verbrauch von grösseren Quantitäten ist mechanisches Rühren unerlässlich[1]). Ein nur geringer Unterschied der Temperatur mit derjenigen des Zimmers ist anzustreben, sonst ist es bei längerer Dauer der Versuche möglich, dass die späteren Bestimmungen mit einigermafsen ungleichen Mengen der Lösung ausgeführt werden. Ein Unterschied von 0,1 ^{0} in der Reagenslösung hat schon einen Einfluss von $\frac{3.5}{10^6}$ auf den Gehalt. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass Innen-

[1]) Folgende Einrichtung hat sich ausgezeichnet bewährt. Gläserner Behälter von etwa 55 *l* (Akkumulatorenglas) mit übergreifendem Holzdeckel, dicht aufgekittet, hierdurch Rührer von Reinnickel (Stange mit grossen Blechflügeln), Heberrohr mit angeblasenem Glasrohr, als Pegelglas funktionierend, ferner Thermometer in der Flüssigkeit und an der Aussenwand des Troges. Durch eine der Öffnungen kann aus einer Staspipette, welche mit einer Vorratsflasche mit gesättigter Kochsalzlösung verbunden ist, mit einem Male so viel der letztgenannten Flüssigkeit eingefüllt werden, dass diese nach Auffüllen mit Wasser bis auf eine zuvor bestimmte Marke fast genau eine Kochsalzlösung der normalen Stärke darstellt.

und Aussentemperatur so wenig von einander abweichen, dass in dieser Hinsicht keine Korrektion anzubringen ist. Vor dem Gebrauch werden die Pipetten mehrere Male mit der Normallösung durchspült; das Glas hat dabei die Flüssigkeitstemperatur angenommen; um diese beizubehalten, sind die Pipetten noch überdies mit wollenem Stoff in starker Schicht umwickelt.

Die Genauigkeit dieser Proben ist $\frac{1}{10^5}$. Zahlreiche Bestimmungen mit Feinsilber und grossen Partieen hochsilberhaltiger Münzen haben dieses Resultat gegeben. Wenn bei letzteren (Münzen von 945-Tausendstel Gehalt) das Probemetall von etwa 800 bis 1000 Stücken genommen ist, geben die einzelnen Bestimmungen fast eine Übereinstimmung wie bei Feinsilber. Die Genauigkeit der Endziffer wird durch Zunahme der Zahl der Proben noch gesteigert. Auch für eine andere hier vorkommende Silberlegierung, die der Indischen Scheidemünzen mit einem Gehalt von 720 Tausendsteln gilt dasselbe; diese Legierung ist der Natur der Sache nach (weil sie ein Eutektikum darstellt) schon in hohem Grade gleichmäfsig. Nur die niederländischen Scheidemünzen (Gehalt 0,640) zeigen einen etwas grösseren Einfluss der Liquation, auch wenn das Probemetall von etwa 1000 Münzen genommen ist; durch Vermehrung der Zahl der Bestimmungen ist jedoch Abhilfe gegen eine Abnahme der Genauigkeit zu finden.

Es besteht noch ein Faktor, welcher entscheidend ist für die zu erreichende Genauigkeit, und zwar die Zusammensetzung des »reinen« Silbers, das als Vergleichsmaterial dient und dabei als absolut feines Silber (1000 Tausendstel) in Rechnung gebracht wird. Jeder Fehler in diesem Material beeinflusst das Endresultat mit seinem vollen Werte. Es ist glücklicherweise nicht schwer, diesen Fehler zu vermeiden und Feinsilber von äusserster Reinheit anzuwenden.

Zum Schlusse möchte ich ein Beispiel anführen einer Gehaltsbestimmung einer grossen Partie von $2^1/_2$ Gulden-Stücken unter Vergleichung der neuen Methode und der einen der oben beschriebenen älteren Arbeitsweisen (das Probemetall geschöpft aus einer Schmelze von denjenigen Münzen, welche das Muster bildeten).

Als Muster wurden dreimal 800 Stück abgesondert, und von diesen das Probemetall in Form von »pitons« genommen (siehe oben). Aus jeder Portion wurden dann zwei »grosse« Proben mit je einer Kontrollprobe von 5 *g* Silber gemacht. Die durchlöcherten Münzen

(jede Portion getrennt) wurden darauf unter einer Kohlendecke geschmolzen, und davon zwei Proben geschöpft. Einmal nach der üblichen Methode mit einem eisernen Löffelchen, wobei das Silber in Eisenformen zu kleinen Barren gegossen wurde (3 Stück jedesmal), und das andere Mal mit einer Bogenlampenkohle, welche an ihrem unteren Ende eine zentrale Bohrung hatte und so eingerichtet war, dass mit ihr eine geringe Menge Silber herausgenommen werden konnte. Man erhielt das Metall, das in einem Leuchtgasstrom abgekühlt wurde, in einer handlichen Zylinderform. Sowohl die kleinen Probebarren wie die Zylinderchen wurden gereinigt, in Wasserstoff geglüht, ausgewalzt und das fein zerschnittene Metall mittels gewöhnlicher Silberprobe **auf** seinen Gehalt untersucht.

Alte Methode.

Partie 1: 3 Probebarren, Mittelwerte: 945,27; 945,19; 945,27
3 Zylinderchen, « 945,18; 945,20; 945,24
Mittel: 945,22^{5}.
Der Schmelzverlust betrug 0,034 *kg* auf ein Gewicht von 18,774 *kg*.
Gehalt der Münzen daher, nach Umrechnung **943,51**.

Partie 2: 3 Probebarren, Mittelwerte: 945,27; 945,22; 945,37
3 Zylinderchen « 945,08; 945,22; 945,15
Mittel: 945,22.
Schmelzverlust 0,031 *kg* auf ein Gewicht von 18,784 *kg*.
Gehalt der Münzen, nach Umrechnung **943,69**.

Partie 3: 3 Probebarren, Mittelwerte: 945,22; 945,26; 945,24
3 Zylinderchen, « 945,08; 945,23; 945,23
Mittel: 945,21.
Schmelzverlust 0,024 *kg* auf ein Gewicht von 18,795 *kg*.
Gehalt der Münzen, nach Umrechnung **943,96**.

Neue Methode.

Partie 1: 1. Probe **944,45**; 2. Probe **944,46**; Mittel **944,45**^{5};
« 2: 1. « **944,44**; 2. « **944,49**; « **944,46**^{5};
« 3: 1. « **944,46**; 2. « **944,43**; « **944,44**^{5};
Mittel: **944,45**^{5}.

Wie zu vermuten, waren die Resultate der älteren Methode in nicht unbedeutendem Grade zu niedrig.

Wenn man die Totalmenge des Feinsilbers, welche in einer Partie Münzen enthalten ist, zu wissen wünscht, muss man ausser dem Gehalt noch das Brutto-Gewicht kennen. Die Feststellung desselben kann mit einer Genauigkeit geschehen, welche ohne grössere Mühe die der Gehaltsbestimmung noch übertrifft, wodurch die Fehler im Endresultat daher nicht merklich zuzunehmen brauchen. Zu dem Ende hat man dafür Sorge zu tragen, dass das Normalkilogramm, auf welche die angewandten Gewichte bezogen sind, in Bezug auf den internationalen Prototyp der Gewichte mit einer Genauigkeit von 1 *mg*, also im Verhältnis $1:10^6$ bekannt ist. Diese Forderung ist nicht als eine übertriebene zu betrachten, wenn man mit Sicherheit die Möglichkeit verhindern will, dass die so erreichte grössere Genauigkeit der Gehaltsproben durch ungenügende Gewichtsbestimmungen beeinträchtigt wird.

Die oben beschriebene Silberprobe gestaltet sich so einfach, dass man nach Absonderung des Probemetalls leicht im stande ist, in zirka 3 Stunden das in einer Menge von etlichen Millionen Silbermünzen enthaltene Feinsilber mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{10^5}$ festzustellen.

Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse.

Von

Emil Petersen.

Man darf wohl annehmen, dass die Mehrzahl geübterer und selbständig arbeitender Chemiker in ihrer Laboratoriumspraxis sich mit der lästigen und in den meisten Fällen überflüssigen Darstellung von genauen Normallösungen nicht quält, sondern sich damit begnügt, die Titerflüssigkeiten von der ungefähr passenden Stärke herzustellen, um nachher diese genau zu bestimmen. Die Darstellung von genauen Normallösungen fordert bekanntlich zwei besondere Operationen: die Verdünnung der ursprünglich dargestellten Lösung und eine nochmalige Titrierung, um die erreichte Genauigkeit — die ja unter Anderem von der Genauigkeit der benutzten Messkolben abhängt — zu kontrollieren. Dazu kommt, dass die Zubereitung grösserer Mengen einer genauen Normallösung in den vielen Fällen, in welchen der Titer der Lösung sich nicht unverändert hält, ganz nutzlos und in einzelnen Fällen überaus schwierig ist. Der einzige Vorteil der genauen Normallösungen

soll bekanntlich in einer Erleichterung bei der Berechnung der Resultate bestehen, und es lässt sich auch nicht leugnen, dass man in einzelnen Fällen eine solche erreichen kann durch Befolgung besonderer Bedingungen: Abwägung (respektive Abmessung) bestimmter Mengen der zu analysierenden Substanz. In Fabriken, wo täglich dieselben Titrierungen, vielleicht von einem Arbeiter oder Arbeitsvorsteher ausgeführt werden sollen, kann dies vielleicht Bedeutung haben; einem Chemiker ziemt es sich jedoch nicht, mit der lästigen Abwägung einer ganz bestimmten Menge die Zeit zu verlieren, um sich eine überaus einfache und viel schneller auszuführende Rechnung zu ersparen. Wenn man eine willkürliche Menge der zu analysierenden Substanz abgewogen oder abgemessen hat, ist die Erleichterung bei der Berechnung entweder ganz illusorisch oder so minimal, dass sie von der Unbequemlichkeit — und vielleicht Ungenauigkeit — bei der Herstellung der Normallösung vielfach übertroffen wird.

Trotzdem wird ja bekanntlich der Gebrauch von Normallösungen noch allgemein in Lehr- und Handbüchern und beim Laboratoriumsunterricht gelehrt, wenigstens abwechselnd mit dem Gebrauch von »empirischen« Lösungen; und — was noch mehr verwundern muss — viele Chemiker, welche von der Darstellung der Normallösungen ganz Abstand genommen haben, benutzen doch noch bei der Berechnung der Resultate eine fingierte Normallösung, welche mit der empirischen Lösung verglichen wird. Die Anwendung dieses rechnerischen Umwegs wird in solchen Fällen nur erklärlich durch die Macht der Gewohnheit, welche den Chemiker von Jugend an mit dieser Denkweise vertraut gemacht hat.

Ich glaube nicht, dass es unzeitgemäfs ist, wenn ich den Vorschlag mache, die Benutzung der genauen Normallösungen sowohl beim Unterricht als in der Praxis des Chemikers, bei der Titrierung und bei der Berechnung der Resultate ganz aufzugeben — ausgenommen vielleicht im ersten der oben genannten Fälle — und die alten Namen nur zu behalten als kurze Bezeichnung für die ungefähre Konzentration einer Lösung: zirka 1-n, zirka $^1/_{10}$-n u. s. w.

Wenn ich mir erlaube darzulegen, wie meiner Meinung nach die Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse am einfachsten und übersichtlichsten gestaltet werden können, bin ich mir sehr wohl bewusst, gar nichts Neues mitzuteilen, sondern nur, was jedem denkenden Chemiker ganz einfach und selbstverständlich erscheinen wird. Nur

glaube ich, dass der Vorteil eines solchen Systems — in der bei weitem grössten Mehrzahl von Fällen — im Vergleich mit dem älteren noch nicht hinlänglich in das Bewusstsein vieler gedrungen ist, und der einzige Zweck dieser Zeilen ist die Hoffnung, dazu etwas beitragen zu können.

Als *das titrimetrische Äquivalent-Volumen* (Äqu.-Vol.) einer Lösung kann die Anzahl Kubikzentimeter bezeichnet werden, in welcher *das titrimetrische Äquivalent-Gewicht* (Äqu.-Gw.) des gelösten Stoffes in Grammen enthalten ist. Das Äqu.-Gw. einer (festen oder flüssigen) Mischung in Bezug auf einen bestimmten Bestandteil derselben kann in analoger Weise die Gewichtsmenge in Grammen bedeuten, die ein titrimetrisches Gramm-Äquivalent des betreffenden Bestandteils enthält. Ein Gramm-Äquivalent ist in der Maſsanalyse bekanntlich gleich 1 Gramm-Molekül (beziehungsweise Gramm-Atom) der Substanz oder ein bestimmter Bruchteil davon, abhängig von der maſsanalytischen Reaktion, in welcher der Stoff verwendet wird. Beispielsweise sind ja maſsanalytische Äquivalent-Gewichte die folgenden: HCl, $NaOH$, $NaCl$, $AgNO_3$, NH_4SCy, $Na_2S_2O_3$, J, Cl, Fl; $^1/_2\,H_2SO_4$, $^1/_2\,Ba(OH)_2$, $^1/_2\,H_2C_2O_4$, $^1/_2\,O$; $^1/_4\,As_2O_3$; $^1/_5\,KMnO_4$; $^1/_6\,KJO_3$, $^1/_6\,K_2Cr_2O_7$ u. s. w.

In der Maſsanalyse handelt es sich ja erstens darum, die Stärke der verwendeten Titerflüssigkeit genau zu bestimmen, und zweitens um die Benutzung dieser Titerflüssigkeit zur Analyse, das heisst zur Bestimmung der Stärke einer Lösung oder der Menge eines Bestandteiles in einer Mischung. *Das titrimetrische Äquivalent-Volumen (beziehungsweise Äquivalent-Gewicht) kann in allen Fällen als Bezeichnung der Stärke oder des Gehaltes benutzt werden.*

Man könnte vielleicht dagegen einwenden, dass einige Substanzen in verschiedener Weise verwendet werden und mit verschiedenen Äquivalent-Gewichten fungieren können. So ist zum Beispiel das Äquivalent-Gewicht von Kaliumpermanganat bei der Umsetzung in saurer Lösung $^1/_5\,KMnO_4$, in alkalischer Lösung $^1/_3\,KMnO_4$. Für maſsanalytische Zwecke kommt aber bekanntlich fast immer nur die eine Umsetzung in Betracht, und ähnlich ist es auch in anderen Fällen. In den sehr seltenen Fällen, in welchen eine Substanz mit einem anderen maſsanalytischen Äquivalent-Gewicht fungiert als mit dem gewöhnlichen, muss selbstverständlich dieses ausdrücklich angegeben und betont werden.

Übrigens trifft ja dieser Einwand eben so sehr das System mit Normallösungen.

Die Berechnung der Analysenresultate gestaltet sich mit den oben vorgeschlagenen Bezeichnungen sehr einfach und gleichartig. Will man zum Beispiel das Äquivalent-Volumen einer Lösung durch Abwägung einer reinen Titersubstanz bestimmen, und bedeutet:

a die Anzahl Gramme der Titersubstanz;
v das Äquivalent-Gewicht derselben;
b die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Lösung;
x das gesuchte Äquivalent-Volumen derselben, so ist

$$x = \frac{b}{a} v.$$

Wird zur Bestimmung des unbekannten Äquivalent-Volumens einer Lösung eine Titerflüssigkeit mit bekanntem Äquivalent-Volumen benutzt, und ist:

a die Anzahl Kubikzentimeter der Titerflüssigkeit;
V das Äquivalent-Volumen derselben;
b die Anzahl Kubikzentimeter der zu prüfenden Lösung;
x das Äquivalent-Volumen derselben, so wird:

$$x = \frac{b}{a} V.$$

Liegt eine (feste oder flüssige) Mischung vor, in welcher ein Bestandteil bestimmt werden soll, und bedeutet in der letzten Gleichung b die abgewogene Anzahl Gramme der Mischung, so ist x das Äquivalent-Gewicht der Mischung, das heisst die Gewichtsmenge derselben, welche 1 Gramm-Äquivalent des Bestandteiles enthält.

Wenn man schliesslich zu der zu prüfenden Lösung einen Überschuss der Titerflüssigkeit gibt, mit der Lösung einer dritten Substanz, deren Äquivalentvolumen $= V_1$ ist, »zurücktitriert« und c Kubikzentimeter verbraucht, so ist

$$x = \frac{b\,V}{a - c\,\frac{V}{V_1}}$$

Mittels dieser drei Gleichungen wird man in fast allen Fällen die Analysenresultate berechnen können. Soll das Ergebnis in Prozenten (Anzahl Gramme in 100 *cc* der Lösung oder 100 *g* der Mischung) an-

gegeben werden, so erhält man es aus: $100 \frac{v}{V}$, wobei v das Äquivalent-Gewicht des gelösten Stoffes (beziehungsweise des betreffenden Bestandteiles der Mischung), V das Äquivalent-Volumen der Lösung (beziehungsweise das Äquivalent-Gewicht der Mischung) ist.

Dass die Rechnung mit den obigen Gleichungen einfacher oder eben so einfach ist, als wenn man mit empirischen Lösungen arbeitet und den Titer als die Anzahl Gramme pro 1 *cc* (mit 7—8 Stellen!) berechnet, entweder direkt oder durch Vergleich mit einer gedachten Normallösung, davon wird man sich durch ein willkürlich gewähltes Beispiel leicht überzeugen können. Arbeitet man mit Normallösungen, so hat man freilich (auch wenn man eine willkürliche Menge der zu untersuchenden Mischung abwägt) den kleinen Vorteil, dass man den Logarithmus des Äquivalent-Volumens — 1000 oder 10000 — nicht in der Tabelle zu suchen braucht; hat man aber (für haltbare Lösungen) ein für allemal den Logarithmus des Äquivalent-Volumens seiner Titerflüssigkeit notiert, so ist wohl der genannte Vorteil verschwindend klein. Es ist auch zu empfehlen, sich eine kleine Tabelle über die Äquivalent-Gewichte der in der Mafsanalyse gebräuchlichsten Stoffe (und deren Logarithmen) zu machen; es ist ja keine sehr grosse Anzahl, mit etwa zwanzig wird man sehr weit kommen. Die Tabelle kann auch zu der Bereitung der Titerflüssigkeiten von der ungefähr gewünschten Stärke dienen.

Ich denke, dass man sich beim Gebrauch des hier skizzierten Systems nicht nur — in den weitaus meisten Fällen — die Zubereitung der genauen Normallösungen ersparen kann und dadurch von der Genauigkeit seiner Messkolben ganz unabhängig wird, sondern dass dadurch auch eine Einfachheit und Gleichartigkeit in der Bezeichnung der Stärke der Lösungen und in der Berechnung der Resultate erreicht wird.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

Die gravimetrische Bestimmung des Wismuts als Phosphat und die Trennung desselben von Kadmium und Kupfer.

Von

L. Moser.

Die meisten allgemein üblichen Methoden zur Bestimmung des Wismuts auf gewichtsanalytischem Wege beruhen auf der leichten hydrolytischen Spaltung, welche Wismutsalze beim Zusatz von Wasser erleiden. Diese Eigenschaft der Salze kommt zum Beispiel in Betracht bei der Fällung des Wismuts als Oxychlorid, wo durch Hinzufügung von wenig Ammonchlorid und viel Wasser zu einer schwach salpetersauren Lösung das Wismut als basisches Chlorid ($BiOCl$) herausfällt; auch bei der Fällung durch Ammoniak oder Ammonkarbonat tritt Hydrolyse ein, im ersteren Falle erhalten wir Wismuthydroxyd, das sich bei längerem Stehen in ein wasserärmeres Hydroxyd verwandelt, im letzteren Falle entsteht sofort ein basisches Karbonat, dem die Formel $Bi_2O_2(CO_3)$ zukommt. Haben wir Wismut allein in einer salpetersauren Lösung, so dampfen wir auf dem Wasserbade mehrmals zur Verjagung der freien Säure ein und führen das Salz in ein basisches Nitrat über, das in einer 2-prozentigen Lösung von Ammonnitrat ganz unlöslich ist. Bei Trennungen kommt häufig die Bestimmung als Sulfid in Betracht, Bedingung ist hier, dass die Lösung nur schwach salpetersauer sein darf; um ein Ausfallen von basischem Nitrat zu verhindern, setzt man Essigsäure zu. Das so erhaltene Wismutsulfid muss dann auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 110^0 getrocknet werden.

In allen Fällen, mit Ausnahme des Sulfides und Oxychlorids, wird die Wismutverbindung durch Glühen im Porzellantiegel in Wismutoxyd (Bi_2O_3) übergeführt. Man muss bei dieser Operation besonders darauf achten, dass keine reduzierenden Flammengase in's Innere des Tiegels gelangen, da sonst leicht teilweise Reduktion des Oxydes eintritt, andererseits darf die Temperatur nicht zu hoch steigen, weil das Wismutoxyd sonst schmilzt und dann die Glasur des Porzellantiegels heftig angreift. Es gelingt nicht immer, ein vollkommen homogenes Glühprodukt zu erhalten. Deshalb hat schon Rose[1]) vorgeschlagen, die Reduktion des Oxydes zu metallischem Wismut vorzunehmen, eine Behandlung, die auch heute noch vielfach angewendet wird. Er mengt das durch Glühen erhaltene Wismutoxyd mit der 4—5-fachen Menge

[1]) Poggendorff's Annalen **91**, 104; **110**, 136.

Cyankalium und schmilzt längere Zeit im bedeckten Tiegel, bis sich sämtliches Wismut in Form einer Kugel am Boden des Gefässes vorfindet. Die erkaltete Schmelze wird nun ausgelaugt, das Metall mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Ich möchte dabei bemerken, dass es mir nie gelungen ist, sämtliches Wismut in Form einer einzigen, grossen Kugel zu erhalten, im besten Falle waren es deren mehrere, meistens jedoch war die Innenwand des Tiegels mit einer dünnen Metallhaut überzogen, und am Boden befand sich eine Anzahl kleiner Kügelchen. Diese Haut war der Grund, warum nicht einfach dekantiert werden konnte, sondern immer ein kleines Filter in Anwendung kommen musste, um die Lösung des Cyanates und Cyanides von dem Metalle zu trennen. Es gelingt nun nie, dieses äusserst fein verteilte Wismut, das sich in die Filterporen fest hineinzieht, vom Papier zu trennen, und man erhält, wie ich später zeigen werde, aus diesem Grunde zu niedrige Resultate. Der Fehler kann manchmal von Bedeutung sein, wenn man bedenkt, dass die Wägungsform das Metall selbst ist und nicht eine Verbindung desselben, bei der sich ja diese Fehlerquelle prozentuell verringern würde.

Die Ungenauigkeiten, welche bei der Bestimmung des Wismuts auf diese Weise zu Tage treten, haben mich bewogen, die Wägungsform als normales Orthophosphat ($BiPO_4$) vorzuschlagen. Montemartini und Egidi[1]) haben gezeigt, dass von den möglichen neutralen Wismutphosphaten nur das Orthophosphat beständig ist, sowohl das Pyro- wie auch das Metaphosphat gehen nach einiger Zeit ins Orthophosphat über. In neuester Zeit haben Rügheimer und Rudolfi[2]) das Molekulargewicht des Wismutphosphates nach einer von ihnen ausgearbeiteten Methode bestimmt und gefunden, dass ihm die einfache Formel $BiPO_4$ zukommt. Übrigens hat Chancel schon 1862 die Bestimmung der Phosphorsäure durch Wismutsalze vorgeschlagen und nachgewiesen, dass der Niederschlag die konstante Zusammensetzung von $BiPO_4$ hat.

Er stellte ferner fest, dass dieses Salz selbst in Gegenwart von grösseren Mengen freier Salpetersäure ganz unlöslich ist, und auf Grund dieser Eigenschaft, sowie wegen der kristallinischen Form, in der das Phosphat ausfällt, schlug er Wismutsalze zur Bestimmung der Phosphorsäure vor.

---

[1]) Gaz. chim. ital. **30** (1900).

[2]) Liebig's Annalen **339**, 349 (1905).

Als einleitenden Vorversuch wollte ich zuerst feststellen, in wie weit das Wismutphosphat in Salpetersäure einer bestimmten Konzentration unlöslich sei. Meine Beobachtungen ergaben, dass Wismutphosphat sich selbst in konzentrierter Salpetersäure (D = 1,4) nur sehr schwer löste, in verdünnter jedoch in nur ganz geringer Menge; bei Gegenwart von Ammoniumphosphat wird dieses ohnehin kleine Lösungsvermögen derart herabgedrückt, dass es bei Anwendung einer halbnormalen Salpetersäure den Wert θ erreicht. Nachstehende Tabelle zeigt die Versuchsbedingungen, unter denen der Grad der Löslichkeit des Wismutphosphats in Salpetersäure von verschiedener Konzentration geprüft wurde.

0,3 *g* $BiPO_4$ ergaben mit Schwefelwasserstoff bei

No.	HNO_3	Zusatz	18°			100°
			nach 3 m.	nach 2h	nach 8h	nach 3 m.
1	10 *cc* n/10	θ	θ	Spur von Braunfärbung	Spur von Braunfärbung	Spur von Färbung.
		1 *cc* n/5 $(NH_4)_2HPO_4$	θ	θ	θ	θ
2	10 *cc* n/5	θ	Spur von Braunfärbung	Spur von Braunfärbung	Schwache Braunfärbung	Schwache Braunfärbung
		1 *cc* n/5 $(NH_4)_2HPO_4$	θ	θ	θ	O
3	10 *cc* n/2	θ	Spur von Braunfärbung	Spur von Braunfärbung	Schwache Braunfärbung	Schwacher Niederschlag
		1 *cc* n/5 $(NH_4)_2HPO_4$	θ	θ	θ	θ

Es ergibt sich daraus die alte Regel, die Fällung mit einem Überschuss des Fällungsmittels vorzunehmen, der übrigens nur gering zu sein braucht, da, wie nachgewiesen wurde, die Löslichkeit des Wismutphosphates eine sehr geringe ist.

Als Ausgangsmaterial wählte ich reines Wismutnitrat, das in Form einer $^1/_{10}$-normalen Lösung Verwendung fand, deren Azidität so gross war, dass ein Ausfallen von basischem Nitrat nicht stattfand; die Phosphorsäure wurde in Form einer $^1/_5$-normalen Lösung von Diammoniumphosphat zum Zwecke der Fällung zugesetzt. Durch eine Anzahl

von Versuchen stellte ich fest, dass folgende Arbeitsweise die besten Resultate lieferte.

Die möglichst schwach salpetersaure Wismutsalzlösung, welche nicht zu konzentriert sein darf, wird fast bis zum Sieden erhitzt und die $^1/_5$-normale Ammoniumphosphatlösung langsam unter beständigem Umrühren in geringem Überschuss zugefügt. Es bildet sich sofort ein weisser, schwerer, kristallinischer Niederschlag von Wismutphosphat, der sich nach ganz kurzer Zeit vollkommen absetzt. Die Filtration kann in der Wärme oder in der Kälte erfolgen, das Auswaschen des überschüssigen Phosphates geschieht mit heissem Wasser. Sollten manchmal, besonders dann, wenn man in sehr konzentrierter Lösung arbeitet, die ersten Anteile des Filtrates trübe ablaufen, so giesst man diese abermals durch dasselbe Filter; die nun ablaufende Flüssigkeit ist sicher klar. Im Filtrate ist, vorausgesetzt, dass die Fällung eine vollkommene war, durch Schwefelwasserstoff oder durch Ammoniak keine Spur von Wismut nachweisbar. Der Niederschlag wird nun getrocknet, vom Filter gebracht, dieses für sich eingeäschert und schliesslich Asche und Niederschlag im Platintiegel geglüht. Man erhält auf diese Weise ein rein weisses Glühprodukt, dessen Homogenität eine vollkommene ist. Man kann auch den Niederschlag samt dem Filter veraschen, doch ist dieses Verfahren nicht sehr zu empfehlen, da, besonders dann, wenn die Temperatur anfangs zu hoch steigt, partielle Reduktion des Phosphates durch die Filterkohle erfolgen kann, und ein nachheriges Abrauchen mit Salpetersäure nicht immer zum Ziele führt.

Es wurden mehrere Analysen ausgeführt, welche die Zusammensetzung des erhaltenen Körpers als normales Wismutorthophosphat erkennen liessen. Das Wismut wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, die Phosphorsäure im Filtrate sowohl durch Magnesiamixtur als auch nach der basischen Azetatmethode, unter Zugabe einer bekannten Menge von Eisenchloridlösung, bestimmt.

	Einwage:	Gefunden:		Bi : PO_4
1.	1,0858 *g* $BiPO_4$	0,7468 *g* Bi	0,3382 *g* PO_4	1 : 1
2.	0,4975 *g* $BiPO_4$	0,3408 *g* Bi	0,1561 *g* PO_4	1 : 1

Ausserdem wurden viele Wismutbestimmungen in einer Lösung von Wismutnitrat vorgenommen, deren Azidität in dem einen Falle stärker als $^1/_3$-normal, in dem anderen Falle schwächer als $^1/_5$-normal war. Für die letztere Lösung ist zu bemerken, dass die Flüssigkeit zwar einige

Tage hindurch ihren Titer annähernd konstant erhält, dass sich aber schon nach kurzer Zeit ein Ausfallen von basischem Wismutnitrat zu erkennen gibt; hat nun diese Ausscheidung begonnen, so verringert sich der Titer der Lösung ganz bedeutend. Dagegen veränderte die $^1/_3$-normale Lösung ihren Wirkungswert durch nahezu 2 Monate fast gar nicht, erst nach Verlauf dieser Zeit konnte ich eine Abnahme des Wismutgehaltes feststellen, deren Betrag, auf Wismut berechnet, relativ gering war und nicht mehr als 2,5 % betrug.

No.	$^n/_{10}$ $Bi(NO_3)_3$-Lösung cc	$^n/_5$ $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung cc	Wägungsform $BiPO_4$ g	Entspricht Bi g
1	50	70	0,5110	0,3510
2	50	60	0,5107	0,3508
3	50	60	0,5111	0,3510
4	50	55	0,5108	0,3508
5	20	40	0,2043	0,1403
6	20	40	0,2040	0.1402
7	20	40	0,2038	0,1401

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei bemerkt, dass im Filtrat mit Schwefelwasserstoff keine Spur einer Färbung entstand, dass also sämtliches Wismut durch die Zugabe des Ammonphosphates aus der Lösung gefällt wurde.

Um das Verfahren mit anderen gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Wismuts vergleichen zu können, wurde ebenfalls eine Anzahl von Analysen ausgeführt. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass bei dem Schmelzen mit Cyankalium durchweg zu niedrige Resultate erhalten wurden (auf Wismut berechnet ergab sich eine Differenz von durchschnittlich 0,4 %), während die Zahlen bei der Oxydbestimmung oder Oxychloridbestimmung gute Übereinstimmung zeigen.

Angewendet: 50 *cc* Wismutnitratlösung, enthaltend 0,3240 *g* Bi.

No.	Fällungsmethode als:	Wägungsform	Entspricht Bi g
1	Basisches Nitrat	Bi_2O_3	0,3240
2	Oxychlorid	$BiOCl$	0.3244
3	Wismuthydroxyd	Bi_2O_3	0.3237
4	Basisches Nitrat	Bi	0,3222
5	Oxychlorid	Bi	0,3228
6	Hydroxyd	Bi	0,3224
7	Phosphat	$BiPO_4$	0,3240

Trennung des Wismuts von Kadmium und Kupfer.

Die Schwerlöslichkeit des Wismutphosphats in Salpetersäure wollte ich nun weiter benutzen, um eine Trennung von den mit Wismut am häufigsten zur Bestimmung gelangenden Metallen durchzuführen. Als solche kommen vor allem das Kadmium und das Kupfer in Betracht, deren Phosphate in verdünnter Salpetersäure sehr leicht löslich sind, und welche Metalle im allgemeinen analytischen Gange durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gemeinsam mit dem Wismut als Sulfide fallen.

Ich stellte eine grosse Zahl von Versuchen an, um das Wismut von Kadmium mit Hilfe der Phosphatmethode zu scheiden; die Trennung gelingt dann vollkommen, wenn wenig Kadmium neben viel Wismut vorhanden ist, überschreitet jedoch der Kadmiumgehalt eine gewisse Grenze, dann ist es sehr schwer, ein vollkommen reines Wismutphosphat zu erhalten, da bei der Fällung immer Kadmiumsalze mitgerissen werden. Um diesen Nachteil zu vermeiden, wäre das Prinzip der doppelten Fällung in Anwendung zu bringen, damit sich schliesslich wenig Kadmium neben viel Wismut in der Flüssigkeit befindet. Es wäre also der Niederschlag in heisser, konzentrierter Salpetersäure zu lösen, dann der grosse Überschuss der Säure mit Ammoniak zum Teil abzustumpfen, mit Wasser zu verdünnen und nun die Fällung in der bekannten Art vorzunehmen. Die Ausführbarkeit dieses allgemeinen Verfahrens scheitert jedoch an der bedeutenden Schwerlöslichkeit des Wismutphosphates sogar in konzentrierter Salpetersäure.

Am leichtesten löslich ist das Wismutphosphat in konzentrierter Salzsäure, doch ist die Verwendung dieser Säure von vorn herein ausgeschlossen, da man den Überschuss derselben nicht entfernen kann, ohne dass Oxychlorid herausfällt. Setzt man jedoch, ohne vorher mit Ammoniak zu neutralisieren, sofort Ammonphosphat in grossem Überschusse hinzu, so entsteht in der sauren Lösung nach Überschreitung des Löslichkeitspunktes ein Gemisch von basischem Wismutchlorid und normalem Phosphat, so dass auf diese Weise kein einheitliches Glühprodukt resultiert.

Aus den angeführten Gründen ergibt sich, dass hier die doppelte Fällung nicht zum Ziele führen kann; daher musste ich mich darauf beschränken, durch mehrmaliges Dekantieren und Waschen einen kadmiumfreien Niederschlag von Wismutphosphat zu erhalten.

Bei Einhaltung folgender Arbeitsweise gelingt es, verhältnismäfsig gute Resultate zu erzielen.

Man setzt zu der mäfsig salpetersauren Lösung, welche neben Wismut noch Kadmium oder Kupfer enthält, von Anfang an 50—100 *cc* $^{n}/_{10}$-Salpetersäure, erhitzt zum Sieden, und nun erfolgt unter Umrühren der Zusatz von überschüssigem Ammonphosphat. Nach dem Absitzenlassen des kristallinischen Niederschlages, das auch hier in ganz kurzer Zeit eintritt, dekantiert man die vollkommen klare Flüssigkeit; die geringen Mengen von Wismutphosphat, die dabei auf's Filter gelangen, wäscht man sofort durch mehrmaliges Aufgiessen mit sehr heissem Wasser aus. Den im Becherglas verbliebenen Niederschlag übergiesst man wieder mit 50—100 *cc* $^{n}/_{10}$-Salpetersäure, erhitzt zum Sieden und digeriert so das Wismutphosphat unter Umrühren 3—5 Minuten lang. Bei dieser Behandlung geht sicher alles Kadmium- oder Kupferphosphat in Lösung, es ist jedoch nicht zu vermeiden, dass dabei auch Spuren von Wismutphosphat gelöst werden. Um den dadurch entstehenden Fehler wieder auszugleichen, gibt man schliesslich einige Kubikzentimeter (10—20) Ammonphosphat zu und fällt so das wenige in Lösung gegangene Wismutphosphat aus. Nach dem Aufgiessen der klaren Flüssigkeit bringt man den Niederschlag auf's Filter und wäscht mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat neutral reagiert. Die weitere Behandlung des Niederschlages wird, wie früher angegeben, vorgenommen. Das Glühprodukt ist rein weiss gefärbt und zeigte bei der Untersuchung keinerlei Reaktion auf Kadmium oder Kupfer, vorausgesetzt, dass diese beiden Metalle in nicht zu grosser Menge vorhanden sind.

No.	$Bi(NO_3)_3$-Lösung *cc*	$^{n}/_{10}$-$Cd(NO_3)_2$-Lösung *cc*	$^{n}/_{10}$-$Cu(NO_3)_2$-Lösung *cc*	Erhalten $BiPO_4$ *g*	Entspricht theoretisch $BiPO_4$ *g*	Differenz Bi: %
1	25	5		0,2490	0,2491	0,00
2	25	10	—	0,2489	0,2491	0,05
3	25	25	—	0,2501	0,2491	0,26
4	25	30	—	0,2508	0,2491	0,48
5	25	40	—	0,2514	0,2448	1,8
6	25	50	—	0,2517	0,2448	1,9
7	25	—	10	0,2422	0,2420	0,05
8	25	—	25	0,2422	0,2420	0,05
9	25	—	40	0,2430	0,2420	0,26
10	25	10	10	0,2425	0,2420	0,13

Man erkennt aus den Beispielen 4, 5, 6, dass die Methode in diesen Fällen nicht anwendbar ist, das heisst der Kadmiumgehalt darf nur gering sein im Verhältnis zum Wismutgehalt der Lösung. Kupfersalze werden nicht so leicht mitgerissen, was aus dem Falle 8 ersichtlich ist.

Das Verfahren, um das Wismut vom Kadmium oder vom Kupfer zu trennen, bietet im Vergleich zu den gebräuchlichen Trennungsmethoden mit Ammoniak oder Ammonkarbonat keine Vorteile, da es nur innerhalb gewisser Grenzen anwendbar ist, dagegen ist die Bestimmungsform des Wismuts als Phosphat in der angegebenen Weise entschieden zu empfehlen.

Herrn Professor Vortmann, dem Leiter des hiesigen Laboratoriums, danke ich an dieser Stelle bestens für das der Arbeit zugewandte Interesse.

Wien, im Juni 1905.
Laboratorium der k. k. technischen Hochschule.

Vermeintliche Fehlerquellen bei der vereinfachten Elementaranalyse.

Von

M. Dennstedt.

In Heft 11 des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift (S. 686) hat Herr Hugo Hermann »Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen« veröffentlicht.

Von der Annahme ausgehend, dass die seit Liebig vorgeschlagenen Abänderungen alle, an »mehreren« Substanzen erprobt und, wenn sie gute Resultate gaben, empfohlen wurden, während ihnen im allgemeinen noch andere Mängel anhaften konnten, glaubt Herr Hermann nach solchen Mängeln suchen zu müssen.

Da er Abänderungen an den Absorptionsapparaten selber ausschliesst, die von Liebig zu sehr abweichenden Verfahren, wie Hempel's Analyse in der Bombe und Messinger's nasse Methode überhaupt nicht in Frage kommen, so bleibt von solchen Methoden, die sich in den Laboratorien einigermafsen eingebürgert haben, nur Kopfer's und meine übrig.

Ich darf, wohl auch im Sinne Kopfer's, die uns vorgeworfene Leichtfertigkeit, als ob wir nur auf Grund »mehrerer« Analysen unsere Methoden aufgebaut und empfohlen haben, zurückweisen. Diese Behauptung konnte von Herrn Hermann nur aufgestellt werden, weil er die einschlägige Literatur nicht genügend kennt. Tatsächlich sind alle von ihm aufgeführten Fehlerquellen schon sämtlich berücksichtigt, und die dazu nötigen Versuche von mir und anderen, und zwar sorgfältiger und gründlicher aus- und durchgeführt worden, als dies leider von Herrn Hermann geschieht.

Hermann beginnt mit der Widerlegung der alten Calberlaschen Behauptung, dass hellrot glühendes Silber Stickoxyde vollständig zerlege, weil es angeblich in vielen Laboratorien üblich sei, bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen Silber im Verbrennungsrohr vorzulegen. So rückständige Laboratorien dürfte es kaum noch geben, höchstens geschieht das Vorlegen von Silber noch vereinzelt bei der Verbrennung halogenhaltiger Substanzen. Im übrigen hat schon vor 13 Jahren Emich die Unrichtigkeit von Calberla's Angaben unwiderleglich bewiesen.[1])

Um sich weiter zu überzeugen, ob der von mir zur Extraktion des Bleinitrats vorgeschlagene 33-prozentige Alkohol nicht etwa schon aus reinem Bleisuperoxyd etwas aufnehme, unterwirft er Bleisuperoxyd mit und ohne Zusatz von Kaliumnitrat dieser Behandlung. Er findet stets einige Milligramme Extrakt. Diese Versuche beweisen natürlich garnichts, denn es gelingt ihm nicht, zu verhindern, dass nicht ein kleiner Teil des nach seiner Meinung in »kolloidaler Suspension« befindlichen Bleisuperoxyds durch das Filter geht. Zwar wird in einigen Versuchen das Blei aus dem Extrakt elektrolytisch ausgefällt, wobei unklar bleibt, ob das gelöste oder das in »kolloidaler Suspension« befindliche, und diese Menge in Abzug gebracht. Der von mir angegebene kleine Kunstgriff, um diesen Übelstand zu vermeiden, das Filtrat einmal zur Trockne zu verdampfen und von neuem mit 33-prozentigem Alkohol aufzunehmen, ist Herrn Hermann offenbar unbekannt.[2])

Im übrigen hat mir das ganze Verfahren zwar bei der Ausarbeitung meiner Methode gute Dienste geleistet, wird aber jetzt nur noch in dem ganz seltenen Falle, und zwar mit sicherem Erfolge benutzt, wenn auch

---

[1]) Wiener Monatshefte 1892, S. 78.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 467; vergl. auch diese Zeitschrift **40**, 612 u. 613.

der Stickstoff neben Kohlenstoff und den anderen Elementen bestimmt werden soll.

Hermann geht wegen der von ihm erhaltenen schlechten Resultate zu der Bestimmung der Gewichtszunahme der Schiffchen über. Auch diese Anordnung stammt von mir, ist aber ebenfalls schon seit Jahren verlassen, weil man nie sicher ist, ob nicht das Bleisuperoxyd, selbst beim vorsichtigen Erhitzen, etwas Sauerstoff einbüsst, so dass die Gewichtszunahme zu gering ausfällt.

Als ich in Gemeinschaft mit Herrn Hassler[1]) die Absorptionsfähigkeit des Bleisuperoxyds gegen die Oxyde des Stickstoffs prüfte — diese Arbeit scheint Herrn Hermann ebenfalls unbekannt zu sein — entwickelten wir anfangs auch das Stickstoffdioxyd aus Bleinitrat, kamen dabei aber nicht zu scharfen Resultaten, weil sich das Bleinitrat nur sehr schwer absolut trocken erhalten lässt, die Zersetzung, selbst bei hoher Temperatur, vielleicht nicht ganz vollständig ist, und weil bei seiner Zersetzung auch Stickoxydul in Spuren entstehen kann.

Man sieht jedenfalls, Fehlerquellen sind genug vorhanden, und wenn daher Herr Hermann bei seinen Wägungen im Durchschnitt etwa 4 *mg* von rund 140 *mg* NO_2 nicht wiederfindet, so könnte er daraus doch nur dann schliessen, dass das Bleisuperoxyd das Stickstoffdioxyd nicht absorbiert habe, wenn er den sicheren Nachweis führte, ob und wie viel Stickstoffdioxyd durch das Rohr wirklich hindurchgegangen ist. Daran ändert auch seine vorsichtige Ausdrucksweise nichts, wenn er erst sagt: Der Grund dieser Fehler dürfte in der mangelhaften Absorption der Stickoxyde durch das Bleisuperoxyd zu suchen sein, und wenn er nachher zu dem positiven Satze gelangt: Die der Absorption entgangenen Stickoxyde werden im Natronkalkrohr zurückgehalten.

Hermann wendet sich jetzt zu der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen, wobei er wieder im wesentlichen meiner Anordnung folgt. Er verbrennt aber nicht organische Stoffe sondern Pyrit. Gerade für den Pyrit ist von mir in Gemeinschaft mit Hassler vor kurzem nachgewiesen worden, dass man zu absolut richtigen Zahlen gelangt, wenn man mit der nötigen Sorgfalt und unter Berücksichtigung einiger Vorsichtmafsregeln zu Werke geht.[2])

Hermann benutzt auch hier die ebenfalls längst verlassene Bestimmung durch die Gewichtzunahme der Bleisuperoxydschiffchen neben

[1]) Diese Zeitschrift **42**, 417.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1905, S. 1562.

einem solchen mit Kupferoxyd und findet meist zu wenig Schwefel, bis beinahe 5 %, einmal die richtige Zahl und einmal 4 % zu viel.

Der Fehler soll nach ihm dadurch entstehen, dass das Glasrohr bei hoher Temperatur Schwefelsäure aufnehme, diese aber bei noch höherer Temperatur wieder abgebe.

Dass selbst vom Jenaer Glas Schwefelsäure, und zwar als schwefelsaures Alkali zurückgehalten wird, ist von mir, und zwar ebenfalls bei der Schwefelbestimmung im Pyrit, beobachtet und darüber bei der diesjährigen Hauptversammlung deutscher Chemiker in Bremen berichtet worden.[1]) Durch quantitative Bestimmungen wurde festgestellt, dass es sich dabei immer nur um verhältnismäfsig geringe Mengen Schwefelsäure handelt, wenn man wie vorgeschrieben das ganze Rohrende hinter der Kontaktsubstanz auf mindestens 300° erhitzt und mit dem ersten Schiffchen genügend nahe an die Kontaktsubstanz herangeht, wobei es nichts schadet, wenn im ersten Schiffchen ein Teil des Bleisuperoxyds in Bleioxyd oder Mennige übergeht. Bei genauen Analysen und bei sehr schwefelreichen Substanzen darf allerdings diese zurückgehaltene Schwefelsäure nicht vernachlässigt werden, und man muss das Rohr mit wenig Wasser ausspülen. Es handelt sich dabei aber nicht entfernt um so horrende Mengen, dass sie die Hermann'schen Verluste bedingen könnten. Hermann hat wie gesagt auch hier die quantitative Bestimmung der zurückgehaltenen Säure unterlassen und sich damit begnügt, beim späteren Ausglühen des Rohrs die Schwefelsäuredämpfe zu beobachten. Es soll übrigens nicht bestritten werden, dass durch Oberflächenanziehung auch eine Spur freier Schwefelsäure an den inneren Glaswänden und namentlich auch in den Poren des Platinquarzes zurückgehalten werden kann; aber die Menge ist so gering, dass sie das Analysenresultat nicht beeinträchtigt, vorausgesetzt, dass man hoch genug erhitzt hat. Die Kontaktsubstanz muss wirklich rotglühend sein, das ist zum Beispiel nicht zu erreichen, wenn sich das Verbrennungsrohr oder die eiserne Schiene etwas gezogen haben, so dass das Rohr hohl liegt. Es ist unbedingt darauf zu sehen, dass das Rohr dort, wo die Kontaktsubstanz liegt, an der Eisenschiene anliegt. Auch in den Poren des schwerer durchzuglühenden Platinquarzes könnte freie Schwefelsäure zurückbleiben. Auch aus diesem Grunde empfiehlt sich an Stelle des Platinquarzes das schon lange von mir vorgeschlagene und seit Jahr

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1905, S. 1134.

der Stickstoff neben Kohlenstoff und den anderen Elementen bestimmt werden soll.

Hermann geht wegen der von ihm erhaltenen schlechten Resultate zu der Bestimmung der Gewichtszunahme der Schiffchen über. Auch diese Anordnung stammt von mir, ist aber ebenfalls schon seit Jahren verlassen, weil man nie sicher ist, ob nicht das Bleisuperoxyd, selbst beim vorsichtigen Erhitzen, etwas Sauerstoff einbüsst, so dass die Gewichtszunahme zu gering ausfällt.

Als ich in Gemeinschaft mit Herrn Hassler[1]) die Absorptionsfähigkeit des Bleisuperoxyds gegen die Oxyde des Stickstoffs prüfte — diese Arbeit scheint Herrn Hermann ebenfalls unbekannt zu sein — entwickelten wir anfangs auch das Stickstoffdioxyd aus Bleinitrat, kamen dabei aber nicht zu scharfen Resultaten, weil sich das Bleinitrat nur sehr schwer absolut trocken erhalten lässt, die Zersetzung, selbst bei hoher Temperatur, vielleicht nicht ganz vollständig ist, und weil bei seiner Zersetzung auch Stickoxydul in Spuren entstehen kann.

Man sieht jedenfalls, Fehlerquellen sind genug vorhanden, und wenn daher Herr Hermann bei seinen Wägungen im Durchschnitt etwa 4 *mg* von rund 140 *mg* NO_2 nicht wiederfindet, so könnte er daraus doch nur dann schliessen, dass das Bleisuperoxyd das Stickstoffdioxyd nicht absorbiert habe, wenn er den sicheren Nachweis führte, ob und wie viel Stickstoffdioxyd durch das Rohr wirklich hindurchgegangen ist. Daran ändert auch seine vorsichtige Ausdrucksweise nichts, wenn er erst sagt: Der Grund dieser Fehler dürfte in der mangelhaften Absorption der Stickoxyde durch das Bleisuperoxyd zu suchen sein, und wenn er nachher zu dem positiven Satze gelangt: Die der Absorption entgangenen Stickoxyde werden im Natronkalkrohr zurückgehalten.

Hermann wendet sich jetzt zu der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen, wobei er wieder im wesentlichen meiner Anordnung folgt. Er verbrennt aber nicht organische Stoffe sondern Pyrit. Gerade für den Pyrit ist von mir in Gemeinschaft mit Hassler vor kurzem nachgewiesen worden, dass man zu absolut richtigen Zahlen gelangt, wenn man mit der nötigen Sorgfalt und unter Berücksichtigung einiger Vorsichtmafsregeln zu Werke geht.[2])

Hermann benutzt auch hier die ebenfalls längst verlassene Bestimmung durch die Gewichtzunahme der Bleisuperoxydschiffchen neben

[1]) Diese Zeitschriff **42**, 417.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1905, S. 1562.

einem solchen mit Kupferoxyd und findet meist zu wenig Schwefel, bis beinahe 5 %, einmal die richtige Zahl und einmal 4 % zu viel.

Der Fehler soll nach ihm dadurch entstehen, dass das Glasrohr bei hoher Temperatur Schwefelsäure aufnehme, diese aber bei noch höherer Temperatur wieder abgebe.

Dass selbst vom Jenaer Glas Schwefelsäure, und zwar als schwefelsaures Alkali zurückgehalten wird, ist von mir, und zwar ebenfalls bei der Schwefelbestimmung im Pyrit, beobachtet und darüber bei der diesjährigen Hauptversammlung deutscher Chemiker in Bremen berichtet worden.[1] Durch quantitative Bestimmungen wurde festgestellt, dass es sich dabei immer nur um verhältnismäfsig geringe Mengen Schwefelsäure handelt, wenn man wie vorgeschrieben das ganze Rohrende hinter der Kontaktsubstanz auf mindestens 300° erhitzt und mit dem ersten Schiffchen genügend nahe an die Kontaktsubstanz herangeht, wobei es nichts schadet, wenn im ersten Schiffchen ein Teil des Bleisuperoxyds in Bleioxyd oder Mennige übergeht. Bei genauen Analysen und bei sehr schwefelreichen Substanzen darf allerdings diese zurückgehaltene Schwefelsäure nicht vernachlässigt werden, und man muss das Rohr mit wenig Wasser ausspülen. Es handelt sich dabei aber nicht entfernt um so horrende Mengen, dass sie die Hermann'schen Verluste bedingen könnten. Hermann hat wie gesagt auch hier die quantitative Bestimmung der zurückgehaltenen Säure unterlassen und sich damit begnügt, beim späteren Ausglühen des Rohrs die Schwefelsäuredämpfe zu beobachten. Es soll übrigens nicht bestritten werden, dass durch Oberflächenanziehung auch eine Spur freier Schwefelsäure an den inneren Glaswänden und namentlich auch in den Poren des Platinquarzes zurückgehalten werden kann; aber die Menge ist so gering, dass sie das Analysenresultat nicht beeinträchtigt, vorausgesetzt, dass man hoch genug erhitzt hat. Die Kontaktsubstanz muss wirklich rotglühend sein, das ist zum Beispiel nicht zu erreichen, wenn sich das Verbrennungsrohr oder die eiserne Schiene etwas gezogen haben, so dass das Rohr hohl liegt. Es ist unbedingt darauf zu sehen, dass das Rohr dort, wo die Kontaktsubstanz liegt, an der Eisenschiene anliegt. Auch in den Poren des schwerer durchzuglühenden Platinquarzes könnte freie Schwefelsäure zurückbleiben. Auch aus diesem Grunde empfiehlt sich an Stelle des Platinquarzes das schon lange von mir vorgeschlagene und seit Jahr

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1905, S. 1134.

und Tag ausschliesslich benutzte einfache Stück Platinblech in Gestalt einer Locke.[1])

Die schlechten Resultate die, Herr Hermann bei der Schwefelbestimmung im Pyrit erhalten hat, beruhen nun offenbar darauf, dass er die Temperatur auf der ganzen Rohrstrecke, wo die Bleisuperoxydschichten lagen, nicht hoch genug — mindestens auf 300° — gehalten und das erste Schiffchen nicht nahe genug an den Platinquarz gerückt hat. Ausserdem hat er völlig vernachlässigt, ob und wieviel Schwefel im Glührückstande zurückgeblieben ist; diese Menge fanden wir je nach der Natur des Pyrits, der Dauer und der Temperatur des Glühens zu etwa 0,2—4,0 %.

Die schlimmsten Erfahrungen hat Hermann endlich bei den Halogenbestimmungen (Chlor und Brom) gemacht; hier soll die Absorption bei Chlor nur 6—19, bei Brom nur 40 bis 68 % des vorhandenen betragen und die Methode gänzlich unbrauchbar sein. Das durch Zersetzung von Kaliumplatinchlorid oder -bromid entwickelte Chlor oder Brom oder die aus den entsprechenden Ammonverbindungen entwickelten Halogenwasserstoffverbindungen leitet er, wieder nach meiner Anordnung, über glühenden Platinquarz und überzeugt sich noch besonders, dass kein Halogen das Rohr verlässt. Hieraus glaubt sich Hermann zu dem Schlusse berechtigt, dass das Halogen von dem Platin zurückgehalten worden sei. Er beruft sich dabei auf Zulkowsky, während dieser gerade das Gegenteil festgestellt hat, nämlich, dass Platinquarz nur dann Chlor oder Brom zurückhält, wenn er unrein ist, das heisst Eisen oder Kupfer enthält. Im übrigen hat Zulkowsky unwiderleglich bewiesen, und eine Anzahl im chemischen Staats-Laboratorium ausgeführter Analysen haben es bestätigt, dass sich Chlor und Brom in organischen Substanzen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom über Platin, gleichgültig was für Absorptionsmittel man anwendet, mit absoluter Genauigkeit bestimmen lassen.

Aber selbst wenn Hermann unreinen, das heisst nicht nach Vorschrift hergestellten Platinquarz benutzt hat, so könnten von diesem, der im Durchschnitt in 1 *g* etwa nur 6 *mg* Platin enthält, so grosse Mengen Halogen, wie Hermann verloren gehen, unmöglich zurückgehalten werden.

Mindestens musste er seine Vermutung beweisen, indem er das verschwundene Halogen aus dem Platinquarz extrahierte und auf die

[1]) Chemiker-Zeitung 1904, S. 36.

Wage brachte. Hätte er das versucht und wäre ihm bekannt gewesen, dass Chlor und Brom aus dem Bleisuperoxyd, wenn es zu hoch erhitzt wird und viel Halogen vorhanden ist, durch Soda nur unvollständig extrahiert wird und, dass man, wie wir in der schon zitierten Arbeit bewiesen haben, freies Alkali nehmen muss, dann würde er sein verschwundenes Halogen in den Bleisuperoxydschiffchen wiedergefunden haben und nicht auch hier zu übereilten Schlussfolgerungen gekommen sein.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten.

Von

E. Hintz und **H. Weber.**

Anfangs der neunziger Jahre erfolgten die Abschlüsse auf Lieferung von Pyrit viel häufiger unter Festsetzung der Schmelzmethode zur Gehaltsbestimmung, als dies heute der Fall zu sein pflegt. In dieser Zeit machten wir die Beobachtung, dass bei der Ausführung der Schwefelbestimmungen subjektive Fehler in Erscheinung traten, dass bei gleich sorgfältiger Arbeit der eine Assistent gleichmäfsig höhere Werte fand als der andere. Bei Verfolgung aller Arbeitsbedingungen ergab sich, dass die Art, in welcher die Fällung mit Chlorbaryum bewirkt wurde, von Einfluss ist, und erklärten sich durch diese Erkenntnis auch die Differenzen in den Bestimmungsresultaten verschiedener Laboratorien.

Die damals ausgeführten Versuche sollten also die Fällungsbedingungen für die Schmelzmethode klarstellen, weshalb denselben die Mengenverhältnisse in Bezug auf Chlornatrium und Schwefelsäure zu Grunde gelegt wurden, welche für die Schmelzmethode in Betracht kommen.

In den Parallelversuchen, in welchen anstatt Chlornatrium Chlorammonium zur Anwendung gelangte, ist zwar die absolute Menge des Chlorammoniums eine wesentlich grössere, als sie sich bei der Lunge'schen Methode ergibt; in Anbetracht dessen jedoch, dass bei der Lunge'schen Methode meist in einem geringeren Flüssigkeitsvolumen gefällt wird, dürfte die Konzentration der Lösungen nicht allzu verschieden sein.

I.

300 *cc* Normalschwefelsäure wurden auf 1000 *cc* verdünnt.

Aus der Stellung der verdünnten Normalsäure auf kohlensaures Natron berechnete sich für 50 *cc* der verdünnten Säure . . . . α) 1,7378 *g* $BaSO_4$
β) 1,7393 *g* „

Die Schwefelsäure mit Natronlauge auf Normalsalzsäure gestellt, deren Gehalt mit Silberlösung bestimmt wurde, ergab für 50 *cc* der verdünnten Säure . . . . 1,7378 *g* „

50 *cc* der verdünnten Säure angewandt mit:

a) 10 *g* Chlornatrium + 450 *cc* Wasser + 1 *cc* konz. Salzsäure + (44 *cc*[1]) Chlorbaryumlösung auf 100 *cc* verd.) kochend, tropfenweise gefällt, lieferten . . 1,7176 *g* Baryumsulfat, gereinigt 1,7180 *g*.

b) 10 *g* Chlornatrium + 450 *cc* Wasser + 1 *cc* konz. Salzsäure + (44 *cc* Chlorbaryumlösung auf 100 *cc* verd.) kochend, rasch gefällt, lieferten . . . . 1,7307 *g* Baryumsulfat, gereinigt 1,7306 *g*.

c) 10 *g* Chlornatrium + 450 *cc* Wasser + 1 *cc* konz. Salzsäure + (55 *cc* Chlorbaryumlösung auf 100 *cc* verd.) kochend, rasch gefällt, lieferten . . . . 1,7436 *g* Baryumsulfat, gereinigt 1,7434 *g*.

d) 10 *g* Chlorammonium + 450 *cc* Wasser + 1 *cc* konz. Salzsäure + (44 *cc* Chlorbaryumlösung auf 100 *cc* verd.) kochend, tropfenweise gefällt, lieferten . . 1,7138 *g* Baryumsulfat, gereinigt 1,7144 *g*.

e) 10 *g* Chlorammonium + 450 *cc* Wasser + 1 *cc* konz. Salzsäure + (44 *cc* Chlorbaryumlösung auf 100 *cc* verd.) kochend, rasch gefällt, lieferten . . . . 1,7219 *g* Baryumsulfat, gereinigt 1,7212 *g*.

f) 10 *g* Chlorammonium + 450 *cc* Wasser + 1 *cc* konz. Salzsäure + (55 *cc* Chlorbaryumlösung auf 100 *cc* verd.) kochend, rasch gefällt, lieferten . . . . 1,7331 *g* Baryumsulfat, gereinigt 1,7335 *g*.

g) 10 *g* Chlorammonium + 450 *cc* Wasser + 1 *cc* konz. Salzsäure + (55 *cc* Chlorbaryumlösung auf 100 *cc* verd.) kochend, tropfenweise gefällt, lieferten . . . . 1,7135 *g* Baryumsulfat.

Das Filtrat von d), in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze weggeglüht, der Rückstand mit einigen Tropfen

[1]) Berechnet 43 *cc*.

Salzsäure und Wasser aufgenommen, das Ungelöste abfiltriert mit Natriumkarbonat geschmolzen etc. ergab . . . . 0,0048 *g* $BaSO_4$

Das Filtrat von e) in gleicher Weise behandelt lieferte . . . . 0,0078 *g* «

Das Filtrat von f) in gleicher Weise behandelt lieferte . . . . 0,0086 *g* «

Bekanntlich wird Baryumsulfat beim Glühen mit Ammoniumchlorid unter Bildung von Ammoniumsulfat und Baryumchlorid zersetzt. Das Wegglühen der Ammonsalze müsste daher als unzulässig betrachtet werden, wenn nicht angenommen werden dürfte, dass das gleichzeitig vorhandene Baryumchlorid der Umsetzung entgegenwirkt.

Diese Versuche führten dazu, dass wir die früher von R. Fresenius[1]) vorgeschriebene und lange Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeübte Reinigung des geglühten Baryumsulfats mit Salzsäure[2]) als zwecklos aufgaben, indem, wie wir später erkannten, okkludiertes Chlorbaryum nicht vollständig entfernt und mitgerissenes Natriumsulfat wohl nicht vollständig in Baryumsulfat übergeführt wird.

Weiter wurden wir aber durch diese Versuche veranlasst, allgemein sowohl bei Ausführung der Schmelzmethode, wie der nassen, Lunge-schen Methode bei 0,5 *g* Einwage die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit 55 *cc* einer fast siedenden, auf etwa 100 *cc* verdünnten Lösung von Chlorbaryum (42,4 *g* kristallisiertes Chlorbaryum auf einen Liter gelöst) zu fällen, mit der Mafsgabe, dass die Chlorbaryumlösung in einem Akt unter lebhaftem Umrühren und nicht in dünnem Strahle oder tropfenweise zugegeben wird.

Wir hielten uns für berechtigt, so zu verfahren, weil die Versuche lehrten, dass bei tropfenweisem Zusatz der Chlorbaryumlösung wesentlich zu niedere Resultate erzielt wurden.

Bei Gelegenheit des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin hat E. Hintz[3]) in der Sitzung der Sektion I am

[1]) R. Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl., 2, 453.

[2]) Ausziehen mit Salzsäure, Abdampfen mit einem Tropfen Chlorbaryumlösung und Aufnehmen mit Wasser und einem Tropfen Salzsäure unter Abfiltrieren des Baryumsulfats.

[3]) V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, Bericht von O. N. Witt und G. Pulvermacher, 1, 385.

6. Juni 1903 im Anschluss an den von J. Nicolle, Paris, im Auftrag von L. Lemaire, Lille, gehaltenen Vortrag über das Thema »Méthode unitaire de dosage du soufre dans les pyrites« über diese Erfahrungen berichtet und auf die Notwendigkeit hingewiesen, die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit einem begrenzten Überschusse einer verdünnten, siedend heissen Chlorbaryumlösung in einem Akt zu fällen, um zu niedrigen Resultaten vorzubeugen. Die zu Grunde liegenden Versuchsergebnisse sind auf direktes Ansuchen wiederholt an Fachgenossen abgegeben worden.

Als G. Lunge die vergleichende Bearbeitung der Schwefelbestimmungsmethoden von Lunge und Silberberger durch die 9. Unterkommission der internationalen Analysenkommission veranlasste, übernahmen wir an Stelle von Th. Wilhelm Fresenius die betreffenden Versuche.

Wir berichteten unter dem 8. Juli 1904 ausschliesslich über die vergleichende Prüfung der Methoden Lunge und Silberberger unter Zugrundelegen des internationalen Pyritmusters. Die betreffenden Ausführungen finden sich in dem von Lunge erstatteten Bericht. [1])

Dieser uns am 19. Dezember 1904 im Entwurf vorliegende Bericht, lehrte uns aber, dass ausser der vergleichenden Prüfung der beiden Methoden, auch die Einzelheiten der Ausführungsweise der Lungeschen Methode zur Erörterung gelangten.

Wir hielten es deshalb für angezeigt, in einem ausführlichen Bericht am 3. Februar 1905 Herrn Professor Dr. G. Lunge über unsere Arbeitsweise und über die derselben zu Grunde liegenden, im Eingang dieser Abhandlung erwähnten Versuche zu unterrichten unter Beifügen einiger neuerer im Januar 1905 ausgeführten Versuche, im nachstehenden unter II bis IV aufgenommen. Dieselben können, in kurzer Frist neben laufenden Berufsarbeiten bewerkstelligt, auf erschöpfende Vollständigkeit keinen Anspruch machen, dürften aber vielleicht mit dazu beitragen, die bei der Untersuchung des internationalen Pyritmusters zu Tage getretenen Differenzen erklären zu helfen. Diese Differenzen ergeben sich aus folgender Gruppierung:

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 453 (1905).

Schwefelgehalt in dem internationalen Pyritmuster.

a. Niedere Werte:

Zürich[1])	Budapest	Paris	Newcastle	Middlesbrough	Mittel
48,41 %	48,41 %	48,48 %	48,33 %	48,42 %	48,41 %

b. Mittlere Werte:

Mailand	Wiesbaden	Charlottenburg	
48,70 %	48,79 %	48,62 %	48,70 %

c. Hohe Werte.

Wien[1])	Amsterdam[1])	
49,14 %[2])	49,03 %	49,08 %.

Unsere Versuche, deren Mittel in obige Tabelle eingereiht ist, waren in der Weise ausgeführt, in welcher wir seit mehr als 10 Jahren zu arbeiten pflegen. Die betreffenden, nachstehend erläuterten Präzisierungen sind teilweise im Zusammenarbeiten mit den Laboratorien der chemischen Grossindustrie erfolgt.

a) Die Ausfällung des Eisens nehmen wir vor, indem wir die mäfsig warme Flüssigkeit, welche 1 *cc* konzentrierte Salzsäure enthält, in einer Verdünnung von 250 *cc* mit 25 *cc* zehnprozentigem Ammoniak fällen, etwa 15 Minuten auf 60—70° C. erhitzen und filtrieren. Wir bringen also einen etwas grösseren Ammoniaküberschuss zur Anwendung, wie solchen H. S. Pattinson[3]) neuerdings vorschlägt.

Der ausgewaschene Eisenniederschlag wird getrennt auf einen Schwefelsäuregehalt geprüft, indem man ihn in möglichst wenig Salzsäure auflöst, mit Ammoniak wiederum fällt, das Filtrat zur Verjagung des Ammoniaküberschusses erhitzt, mit Salzsäure ansäuert und mit Chlorbaryum versetzt.

b) Das durch die Waschwasser verdünnte Filtrat von dem Eisenniederschlag dampfen wir vor der Fällung in einer reinen Atmosphäre auf etwa 200 *cc* ab.

---

[1]) Mittel gezogen, da man annehmen darf, dass an demselben Ort stets gleichmäfsig gearbeitet worden ist.

[2]) Da bei Versuch b) nicht völlig aufgeschlossen war, so wurde bei der Ziehung des Mittels dieser nicht mit berücksichtigt.

[3]) Journal of the soc. of chem. industry **24**, 7 (1905).

Es ist natürlich bei dem Abdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit in den Laboratoriumsräumen Vorsicht geboten, damit durch die Aufnahme von schwefliger Säure, Schwefelsäuredämpfen u. s. w. eine Beeinflussung des Resultats sicher vermieden wird.

Die Fällung selbst nehmen wir stets gleichmäfsig in einer Verdünnung von 250 *cc* bei Gegenwart von 1 *cc* konzentrierter Salzsäure vor, so dass wir in letzterer Hinsicht mit dem von Pattinson neuerdings gemachten Vorschlage übereinstimmen.

c) Die zur Fällung bereite, zum Kochen erhitzte Flüssigkeit versetzen wir mit einer auf 100 *cc* verdünnten, siedenden Chlorbaryumlösung unter lebhaftem Umrühren rasch in einem Akt, also nicht in dünnem Strahle oder tropfenweise. Der bei der Fällung zur Anwendung gebrachte Chlorbaryumüberschuss entspricht rund $^1/_4$ der theoretisch notwendigen Menge.

Diese Arbeitsweise, auf Grund der unter I angeführten Versuche aufgenommen, stimmt nicht mit Lunge's Angaben im Taschenbuch für die Sodafabrikation etc., 3. Aufl., 1900, S. 141 überein, indem dort vorgeschrieben ist:

»giesst langsam eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorbaryum zu«.

In ähnlicher Weise gibt F. P. Treadwell in seiner Quantitativen Analyse, 3. Aufl., 1905, **2**, 258, ausdrücklich an, »tropfenweise unter beständigem Umrühren« zu fällen.

Tropfenweises Fällen, und zwar ein Tropfen per Sekunde, hatte bereits früher T. S. Gladding[1]) gefordert, doch hat Lunge nachgewiesen, dass, wenn man die heisse Chlorbaryumlösung in grösseren Portionen etwa innerhalb einer halben Minute zufügt, gegen die Arbeitsweise von Gladding ein wesentlicher Unterschied nicht zu bemerken ist.

Dass unsere Fällungsweise gegenüber dem langsamen Zusatz einen Unterschied bedingt, lehren nicht nur die unter I angeführten Versuche und unser Resultat bei der Untersuchung des internationalen Pyritmusters (+ 0,29 $^0/_0$), sondern vor allem auch die Verhandlungen mit Labora-

---

[1]) Chem. News, **70**, 181; vergl. hierzu auch G. Lunge, Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 69 und 1896, S. 453.

toriumsvorständen der chemischen Grossindustrie, welche zum Beispiel aus Treadwell'scher Schule hervorgegangen, an dessen Arbeitsweise festhielten und dabei zu recht erheblichem Minderbefund gelangten.

Zur Klarstellung der Verhältnisse führten wir im Januar 1905 daher noch folgende Versuche aus, zu welchen wir den in unserer Hand verbliebenen Rest des internationalen Pyritmusters verwandten.

Leider mussten wir jedoch mit einer Veränderung desselben rechnen, indem das relativ kleine Schwefelkiesmuster während mehr als 8 Monaten in einer Schieblade aufbewahrt worden war, auf deren Deckplatte Tag für Tag eine Eisenplatte angeheizt wird.

Um die Veränderung festzustellen, führten wir zunächst Versuche aus unter genauer Beibehaltung der Arbeitsweise, welche wir bei der in der Tabelle erwähnten Untersuchung des internationalen Pyritmusters befolgt hatten.

II.

	a.	b.
Schwefel	48,50 %	48,48 %
Schwefel, im Eisenniederschlag .	0,06 %	0,02 %
Schwefel, im Filtrate[1])	0,05 %	0,05 %
$BaCl_2$ im $BaSO_4$ = Schwefel . .	0,11 %	0,13 %
Korrigiertes Resultat	48,50 %	48,42 %

III.

Die nachstehenden Versuche wurden nach Lunge's Vorschrift im Taschenbuch für Sodafabrikation, 3. Aufl. ausgeführt und zwar unter Verwendung von 20 *cc* zehnprozentigem Ammoniak[2]) und Fällung des Filtrats bei Gegenwart von 1 *cc* freier Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht.

[1]) Die Bestimmung des Schwefels im Filtrate erfolgte hier, wie bei allen späteren Versuchen, durch Abdampfen des Filtrats in einer Platinschale und Aufnehmen des Abdampfungsrückstandes mit Wasser. Bei den Pyritanalysen wurde das geglühte Baryumsulfat zur Entfernung etwaiger Kieselsäure mit einem Tropfen Flusssäure behandelt.

[2]) Nach Pattinson, statt 25 *cc* gemäss unserer Gepflogenheit.

Unsere Arbeitsweise (nach II) hatte 48,46 % Schwefel ergeben

	a		b	c	
Angewandte Menge der 10-prozentigen Chlorbaryum-lösung	20 *cc*		20 *cc*	25 *cc*	
unter Verdünnen auf	—		100 *cc*	100 *cc*	
Art der Fällung	langsam		rasch	rasch	
	α %	β %	%	α %	β %
Schwefel	47,86	47,78	48,11	48,42	48,39
Schwefel, im Eisenniederschlag	0,11[1])	0,12[1])	0,18[1])	0[2])	0[2])
Schwefel, im Filtrat	0,13	0,11	0,11	nicht bestimmt	0,10
$BaCl_2$ im $BaSO_4$, entsprechend Schwefel	0.04	0,03	0,09	0,18	0,18
Korrigiertes Resultat . . .	48,06	47,98	48,31	—	48,31

Die unter III angeführten Versuche beweisen erneut den Einfluss der langsamen oder raschen Fällungsweise, lassen aber die übrigen Unterschiede in der Arbeitsweise als weniger in Betracht kommend erscheinen, vor allem auch den Chlorbaryumüberschuss, wenn derselbe in Verdünnung zur Anwendung gebracht wird.

Eine bisher nicht bekannte Fehlerquelle musste noch bei der langsamen Fällung in Betracht kommen. Uns an die Tatsache erinnernd, dass bei der Ausfällung der Schwefelsäure aus salzsaurer Lösung mittels Chlorbaryums neben Kalium- und Natriumsulfat diese unter Umständen mit niedergerissen werden, prüften wir, ob etwa Ammoniumsulfat in den Baryumsulfatniederschlag eingehen könnte.

IV.

Wir führten zu diesem Zweck die Versuche aus, welche in die Tabelle IV aufgenommen sind.

---

[1]) Nicht auf unbedingtes Aufhören der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen, sondern so, dass das Filtrat etwa 450 *cc* betrug.

[2]) Das Auswaschen der Eisenniederschläge war rasch beendet.

IV.

	a. Fällungsverhältnisse, entsprechend der Vorschrift des Taschenbuchs.	b. Fällungsverhältnisse, entsprechend unserer Arbeitsweise.
Angewandt:	30 *cc* Normalschwefelsäure + 2 *cc* konzentrierte Salzsäure + 40 *cc* zehnprozentiges Ammoniak, mit Salzsäure neutralisiert, + 2 *cc* konzentrierte Salzsäure, auf 500 *cc* verdünnt und siedend mit 40 *cc* einer 10-prozentigen siedenden Chlorbaryumlösung[1]) langsam gefällt.	30 *cc* Normalschwefelsäure + 2 *cc* konzentrierte Salzsäure, mit Ammoniak neutralisiert, + 2 *cc* konzentrierte Salzsäure auf 500 *cc* verdünnt und siedend mit 50 *cc* einer 10-prozentigen siedenden Chlorbaryumlösung[1]), die auf 200 *cc* verdünnt wurde, rasch gefällt.
	Niederschlag setzt sich rascher ab, ist kristallinischer und weniger voluminös und filtriert besser als b.	—
1,5 *g* des Niederschlags in einer Glasröhre unter Durchleiten eines Luftstroms geglüht.	Liefert ein Sublimat von Ammonsalzen; dasselbe, in Wasser gelöst, gibt mit Chlorbaryum eine geringe Fällung und zwar 2,4 und 3,4 *mg* Baryumsulfat, bei 2 Niederschlägen verschiedener Darstellung.	Liefert ein Sublimat von Ammonsalzen; dasselbe in Wasser gelöst, gibt mit Chlorbaryum keine Fällung; erst nach längerem Stehen zeigten sich Spuren von ausgeschiedenem Baryumsulfat.

[1]) Erforderlich waren etwa 36.6 *cc* zehnprozentige Chlorbaryumlösung.

Aus denselben folgt, dass unter den in Frage kommenden Versuchsbedingungen das Baryumsulfat bei langsamer Fällung etwas Ammoniumsulfat mit niederreisst, dessen Schwefelsäure bei dem Glühen entweicht und sich der Bestimmung entzieht.

Man steht also bei der Bestimmung des Schwefels im Pyrit recht komplizierten Verhältnissen gegenüber. In Betracht kommen wird die Steigerung der Löslichkeit des Baryumsulfats durch Chlorammonium, die Fähigkeit des Baryumsulfats um so mehr Chlorbaryum einzuschliessen, je grösser der Chlorbaryumüberschuss ist, und je rascher die Fällung vorgenommen wird, die Neigung des Ammoniumsulfats bei langsamer Fällung mit in den Baryumsulfatniederschlag einzugehen. [1])

Diese sämtlichen Versuche hatten wir in einem zusammenfassenden Bericht am 3. Februar 1905 Herrn Professor Dr. G. Lunge mitgeteilt mit dem Hinzufügen, dass wir der Anschauung seien, dass unsere Arbeitsweise durch Kompensation von Fehlern richtige, der Wahrheit nahe kommende Resultate liefert.

Herr Prof. Dr. G. Lunge teilt uns nun neuerdings mit, dass er unsere Beobachtungen bestätigen könne, und dass er demnächst mit R. Stierlin über seine Versuche berichten werde.

Im Hinblick darauf, dass bei der täglichen Vornahme von Schiedsanalysen eine sehr erhebliche Verantwortung auf uns lastet, haben wir die folgenden Versuche unter Anwendung von Schwefelsäure einerseits und Schwefelsäure und Eisenchlorid andererseits durchgeführt und dabei dem Zweck entsprechend stets die Verhältnisse der Pyritanalyse eingehalten. Zur Erzielung grösserer Genauigkeit wurde die angewandte, verdünnte Schwefelsäure nicht abgemessen, sondern abgewogen.

Der Gehalt derselben war in folgender Weise bestimmt worden. Zu einer abgewogenen Menge der Schwefelsäure wurde eine abgewogene Menge von reinem kohlensaurem Natron gegeben, sodass ein kleiner Teil des letzteren unzersetzt blieb, der alsdann mit $^1/_5$ Normalsäure titrimetrisch zurückbestimmt wurde. Ausserdem wurden noch gewogene Mengen der Schwefelsäure mit $^1/_5$ Normallauge titriert, die dann auf eine gewogene Menge Normalsalzsäure eingestellt wurde.

[1]) Das Baryumsulfat wird wohl immer geringe Mengen von Chlorbaryum, Chlorammonium und Ammoniumsulfat okkludieren, aber hauptsächlich immer diejenigen Verbindungen, welche im Momente seiner Bildung vorwalten.

Der Gehalt der letzteren wurde schliesslich durch Fällung gewogener Mengen mit Silberlösung bestimmt.

50 *g* Schwefelsäure entsprachen nach der Stellung auf kohlensaures Natron . . . . 1,7370 *g* $BaSO_4$
und nach der indirekten Stellung auf Normalsalzsäure 1,7377 *g* $BaSO_4$.

In dem gewogenen Baryumsulfat haben wir, wie auch bei den früheren Versuchen, das Chlor durch Schmelzen mit Natriumkarbonat etc. bestimmt und als Chlorbaryum in Abzug gebracht. Die Zulässigkeit dieser Korrektur bestätigen neuerdings G. A. Hulett und L. H. Duschak[1], sofern bei dem Einäschern des Filters Vorsicht beobachtet und das Chlorbaryum enthaltende Baryumsulfat nicht über Rotglühhitze (etwa 700° C.) erhitzt wird.

V.

50 *g* verdünnte Schwefelsäure, entsprechend 1,7373 *g* $BaSO_4$, lieferten:

	a. Arbeitsweise, entsprechend der Vorschrift des Taschenbuchs, bezüglich des Chlorbaryumzusatzes siehe die betreffende Rubrik. mit 20 *cc* 10-prozentigem Ammoniak versetzt, mit Salzsäure neutralisiert, nach dem Hinzufügen von 1 *cc* konzentrierter Salzsäure, auf 350 *cc* verdünnt.						b. Unsere Arbeitsweise mit 1 *cc* konzentrierter Salzsäure versetzt, mit Ammoniak neutralisiert, nach dem Hinzufügen von 1 *cc* konzentrierter Salzsäure auf 250 *cc* verdünnt.	
mit 10-prozentiger Chlorbaryumlösung	20 *cc* langsam gefällt (30—40 Sekunden) α		20 *cc* rasch gefällt β		25 *cc* rasch gefällt γ		25 *cc* auf 100 *cc* verdünnt rasch gefällt	
	g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
$BaSO_4$	1,7128	1,7121	1,7325	1,7337	1,7375	1,7370	1,7358	1.7328
im Filtrate $BaSO_4$.	0.0016	0,0012	0,0011	0,0010	0,0007	0.0012	0,0003	0,0007
$BaCl_2$ im $BaSO_4$.	0,0005	0,0005	0,0024	0,0030	0,0039	0,0053	0,0012	0,0005
Korrigiertes Resultat	1,7141	1,7128	1,7312	1,7317	1,7343	1.7329	1,7349	1,7330

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **40**, 217. — Vergl. auch Th. W. Richards: Proc. Amer. Acad. Sci. **26**, 258.

VI.

Eingewogene Mengen verdünnter Schwefelsäure wurden mit einer dem Eisengehalt des Pyrits entsprechenden Menge Eisenchlorid versetzt.

Alle Einwagen sind auf 50 *g* verdünnte Schwefelsäure, welche 1,7373 *g* Baryumsulfat ergeben sollten, reduziert.

Gefunden wurde, nach *Lunge* mit 20 *cc* 10 prozentigem Ammoniak gefällt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert, 1 *cc* konzentrierte Salzsäure zugefügt und in einer Verdünnung von etwa 450 *cc* gefällt.

10-prozentige Chlorbaryumlösung	20 *cc* langsam gefällt (1/2 Minute) a.		20 *cc* langsam gefällt (2 1/2 Minuten) b.		20 *cc* rasch gefällt c.		25 *cc* auf 100 *cc* verdünnt, rasch gefällt d.		
	g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
$BaSO_4$[1]) . . .	1.7183	1.7200	1,7150	1,7183	1,7420	1.7313	1,7358	1,7370	1.7352
im Filtrate $BaSO_4$ . .	0 0015	0,0019	0.0010	0,0003	0,0021	0,0012	nicht bestimmt	0,0005	0,0012
$BaCl_2$ im $BaSO_4$ . .	0,0004	0,0011	0,0007	0.0008	0,0067	0,0022	0.0033	0.0040	0,0042
Korrigiertes Resultat	1.7194	1,7208	1,1753	1,7178	1.7374	1,7303	—	1.7335	1,7322

Aus allen unter V und VI angeführten Versuchen folgt, dass die Ableitung des Analysenresultats aus dem direkt gewogenen Barytniederschlag weit richtiger ist bei rascher, als bei langsamer Fällung des Baryumsulfats mittels Chlorbaryums; es lässt sich also auch auf Grund dieser Versuche gegen die von uns bei Schiedsanalysen befolgte Arbeitsweise nichts einwenden.

Wir möchten schliesslich nach unseren heutigen Erfahrungen folgende nicht wesentlich verschiedene Arbeitsweise für den praktischen Gebrauch als zweckmäfsigste vorschlagen. Bei derselben ist von einem Abdampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit Abstand genommen, weil

[1]) Im Eisenniederschlage gefundene kleine Mengen sind dem Hauptniederschlage zuaddiert.

dieses immerhin die Gefahr in sich schliesst, dass möglicher Weise bei durch schweflige Säure oder Schwefelsäure verunreinigter Laboratoriumsluft eine Aufnahme dieser Körper und dadurch eine Beeinflussung des Resultates stattfinden könnte.

Man übergiesst 0,5 *g* Schwefelkies mit 10 *cc* einer Mischung von 3 Teilen Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht und 1 Teil Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht, lässt die Einwirkung anfangs in der Kälte vor sich gehen und den Aufschluss zuletzt auf kochendem Wasserbade sich vollenden. Hierauf spült man die Lösung in eine Porzellanschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit 5 *cc* konzentrierter Salzsäure und dampft nochmals ein. Den Abdampfungsrückstand nimmt man mit 1 *cc* Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht und etwa 100 *cc* heissem Wasser auf, filtriert durch ein kleines Filter und wäscht den ungelöst bleibenden Rückstand anfangs mit kaltem, zuletzt mit heissem Wasser aus. Man versetzt das Filtrat, das etwas über 150 *cc* beträgt, in der Wärme mit 20 *cc* 10-prozentigem Ammoniak und erhitzt etwa 15 Minuten auf ungefähr 70° C. Der Eisenhydroxydniederschlag wird abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis ein Volumen von etwa 450 *cc* erreicht ist. Filtrat und Waschwasser werden nach Zusatz von etwas Methylorange mit Salzsäure neutralisiert, mit 1 *cc* Salzsäure von 1,17 spezifischem Gewicht im Überschuss versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man fällt nun die Lösung mit 24 *cc* einer 10-prozentigen Chlorbaryumlösung, die man auf 100 *cc* verdünnt und gleichfalls zum Sieden erhitzt hat, indem man hierbei die Chlorbaryumlösung unter lebhaftem Umrühren möglichst rasch in einem Akt zugibt.

Der ausgewaschene Eisenniederschlag wird vom Filter gespritzt, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung in der Wärme mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden erhitzt, bis der grösste Teil des freien Ammoniaks verjagt ist, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit etwas Chlorbaryumlösung versetzt. Ergibt sich hierbei noch eine geringe Abscheidung von Baryumsulfat, so wird dieselbe mit der Hauptmenge des Niederschlags vereinigt.

Der Baryumsulfatniederschlag wird abfiltriert, zuerst durch dreimalige Dekantation mit siedendem Wasser, dann auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Vergleichende Versuche, welche wir bei der Untersuchung von Schwefelkiesen vorgenommen haben, gaben folgende Resultate ohne Korrekturen:

	Assistent I.		Assistent II.	
	unter Abdampfen	direkt gefällt	unter Abdampfen	direkt gefällt
Probe I Schwefel	48,32 %	48,25 %	48,20 %	48,15 %.
Probe II Schwefel	48,56 %	48,62 %	—	48,41 %.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Von Büchern auf physikalisch-chemischem, beziehungsweise elektrochemischem Gebiete ist wiederum eine Reihe erschienen. Vor allem sei die neue (dritte) Auflage der Landolt-Börnstein'schen Physikalisch-chemischen Tabellen[1]) genannt, die von Börnstein und Meyerhoffer bearbeitet ist.

Das bekannte Werk ist gegen die vorige Auflage sehr wesentlich erweitert und hat trotzdem eine handlichere Form wie früher. Es bietet wohl alle wesentlichen physikalisch-chemischen Daten in übersichtlicher und leicht aufzufindender Weise und kann nur aufs wärmste empfohlen werden.

Ich hebe weiter die in Form von sieben Vorlesungen erschienene Thermodynamik technischer Gasreaktionen von F. Haber[2]) hervor. In derselben sind diese Gasreaktionen übersichtlich und allgemein interessant theoretisch behandelt und in vielen Fällen die einschläglichen Untersuchungsmethoden eingehend besprochen; so handelt zum Beispiel eine ganze Vorlesung von der Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase.

1) Berlin 1905, Julius Springer.

2) München und Berlin 1905, Verlag von R. Oldenbourg.

Die übrigen zu besprechenden Werke sind noch weniger analytischen Inhaltes und können deshalb nur erwähnt werden. So liegen von der bereits früher mehrfach angeführten Sammlung von Monographien über angewandte Elektrochemie[1]) wieder einige weitere Bände vor, nämlich die elektrolytische Chloratindustrie von B. C. Kerschaw, die elektrolytische Verzinkung von E. Abel, Hypochlorite und elektrische Bleiche von E. Abel, Elektrolyse geschmolzener Salze von Richard Lorenz, erster und zweiter Teil. Im gleichen Verlage ist in dritter Auflage erschienen die Elektrochemie der organischen Verbindungen von Walter Löb.

Die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung haben F. W. Küster und M. Grüters[2]) als eine überaus exakte und doch einfache Methode empfohlen. In Gemeinschaft mit W. Geibel[3]) haben sie jetzt die Anwendung ihres Verfahrens beschrieben.

An einigen typischen Fällen zeigen sie, wie sich die Leitfähigkeit gelöster Säuren oder Basen bei fortschreitender Neutralisation ändert. Die graphische Darstellung der an der Schwefelsäure vorgenommenen Messungen lässt beispielsweise erkennen, dass die Leitfähigkeit der Schwefelsäure ganz regelmäfsig und stark abnimmt, im Neutralisationspunkt ein Minimum erreicht und bei weiterem Zufügen von Natronlauge gerade so regelmäfsig wieder zunimmt. Der Neutralpunkt charakterisiert sich ganz scharf als Schnittpunkt des abfallenden und des aufsteigenden Astes der Kurve. Ein gleiches Verhalten zeigen alle starken Säuren und Basen. Phosphorsäure, die sich ja auch nicht scharf als einbasische Säure titriert, zeigt ein etwas abweichendes Verhalten; das Minimum der Leitfähigkeit fällt hier mit dem Farbenumschlag von Methylorange zusammen.

Um die Anwendbarkeit der Methode weiter zu erproben, wurden Versuche mit stark gefärbten Lösungen angestellt, welche die unbedingte Brauchbarkeit der Methode ergaben. Es liess sich Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumbichromat genau ebenso titrieren wie sonst. Das Kaliumbichromat störte in keiner Weise.

---

[1]) Halle a. S. 1905, Verlag von Wilhelm Knapp.

[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **35**, 454; vergl. diese Zeitschrift **43**, 404.

[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **42**, 225.

für Mediziner und Pharmazeuten bestimmt. Es soll diesen als allgemeines Hilfsbuch bei den praktischen Arbeiten in Laboratorien dienen und enthält auf sehr knappem Raum eine grosse Fülle von Material. Hervorgehoben sei die Besprechung der Ionentheorie in der Einleitung und ihre Durchführung durch das ganze Büchlein und speziell die Angabe der analytisch verwertbaren Reaktionen der wichtigsten organischen Stoffe, die das Werkchen auch über den Kreis hinaus, für den es zunächst bestimmt ist, für manchen wertvoll machen dürfte. Der eigentliche analytische Gang zeigt manche Abweichungen von dem gewöhnlich üblichen. Einige kleine Punkte sind uns entgegengetreten, die in einer neuen Auflage berichtigt werden müssten, so steht auf Seite 122 unter den durch Salzsäure fällbaren Körpern Quecksilberchlorid (Merkurichlorid) statt Quecksilberchlorür (Merkurochlorid). Auf Seite 81 ist in der einleitenden Übersicht über die Säuregruppen ein ganz anderes Einteilungssystem benutzt, als dann im folgenden angewandt ist. Diese Übersicht dürfte wohl aus einer früheren unverändert in diese fünfte Auflage übergegangen sein. Die Angaben über quantitative Analyse beschränken sich nur auf eine erste Einführung.

E. Barral hat in einem Précis d'Analyse chimique quantitative[1]) namentlich solche Methoden als méthodes de choix im speziellen Teile hervorgehoben, welche sich durch leichte Ausführbarkeit und Exaktheit auszeichnen und deshalb vorzugsweise angewandt zu werden pflegen. Das Buch enthält im übrigen eine Besprechung der Operationen, Reagenzien und allgemeinen Methoden; von letzteren haben zum Beispiel die Elektrolyse und Maſsanalyse eine eingehende Behandlung erfahren. In Bezug auf den speziellen Teil sei namentlich auch der Bestimmung der organischen Körper gedacht. Es sind dabei ziemlich viele verschiedenartige Gruppen von Körpern berücksichtigt. Einige Angaben sind nicht ganz zutreffend, so zum Beispiel die, dass das Reduktionsvermögen der Lävulose und des Invertzuckers gegen Fehlingsche Lösung das gleiche sei wie das der Dextrose.

Im gleichen Verlage hat Camille Poulenc: »Les Nouveautés chimiques pour 1905« erscheinen lassen, aus denen einzelnes kaum hervorgehoben werden kann und hinsichtlich deren Anordnung auf die Besprechungen der früheren Jahrgänge[2]) verwiesen werden muss.

[1]) J. B. Baillière et Fils, Paris 1095.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 174 und **44**, 111.

Unter dem Titel: Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit hat E. Merck in Darmstadt im Selbstverlag ein Buch erscheinen lassen, welches als Ersatz des gleichnamigen Buches von C. Krauch bestimmt ist. In demselben sind die Reagenzien nach ihren gebräuchlichen lateinischen Namen alphabetisch angeordnet, aber auch durch ein deutsches Sachregister leicht auffindbar. Das Bestreben des Verfassers war es, unter Benutzung aller Erfahrungen bis in die neueste Zeit für alle Reagenzien Prüfungsvorschriften zu geben, denen einerseits die Technik genügen kann, die aber andererseits auch so umfassend sein sollen, dass ein danach geprüftes Präparat auch allen in der Praxis an ein Reagens zu stellenden Anforderungen entspricht. Da namentlich in letzterer Hinsicht sehr schwer alle in Betracht kommenden Verhältnisse zu übersehen sind, so ersucht die Firma E. Merck ausdrücklich etwaige Mängel, respektive Wünsche zur Abänderung der Prüfungsvorschriften, ihr mitzuteilen, um sie bei einer neuen Auflage berücksichtigen zu können. Bei jedem Präparat ist am Anfang eine kurze Beschreibung gegeben, dann folgen die Prüfungsvorschriften, die klare, knappe Angaben enthalten, und bei denen jedesmal der Zweck der speziellen Prüfung in der Überschrift angeführt ist.

Im Anschluss an die vorstehend besprochenen die allgemeine analytische Chemie behandelnden Werke seien hier noch zwei etwas spezielleren Zwecken dienende Bücher erwähnt: Vittorio Villavecchia Direktor des Laboratorio chimico centrale delle gabelle hat in Band 5 der Annali[2]) dieses Instituts gemeinsam mit G. Fabris und G. Rossi die Methoden der chemischen Analyse der wichtigsten Industrieprodukte und Nahrungsmittel beschrieben; wir können auf dieses 2 Bände umfassende Werk über technische Analyse hier nicht im einzelnen eingehen, sondern müssen uns mit dem Hinweis auf dasselbe begnügen. Dasselbe gilt hinsichtlich der von Albert H. Low publizierten Technical methods of ore analysis.[3]) Die Aufgabe, die sich der Verfasser gestellt hat, war, in allen Fällen solche Methoden anzugeben, welche den in der Praxis vorkommenden Bedürfnissen entsprechen, und dieselben so eingehend zu beschreiben, dass bei genauer Befolgung der Vorschriften richtige Resultate erhalten werden müssen.

---

[2]) Roma Stab. tipografico G. Scotti & Ci.

[3]) New-York, John Wiley & Sons. London, Chapman & Hall, Ld. 1905.

Über die Reduktion von Metalloxyden mit Aluminiumkarbid hat John Norman Pring[1]) Studien gemacht. Er fand, dass bis zu einer Temperatur von 1400° sowohl das Aluminium wie der Kohlenstoff oxydiert werden und das reine Metall erhalten wird. Bei höheren Temperaturen erhält man Aluminiumlegierungen.

Tiegel, Rohre, Schiffchen etc. aus reiner Magnesia werden von der Königlichen Porzellan-Manufaktur[2]) in Berlin hergestellt. Dieselben zeichnen sich durch grosse Feuerbeständigkeit aus. So ertragen sie auch plötzliches Erhitzen mit der Gebläseflamme, ohne zu springen oder die Form zu ändern, und zeigen beim Erhitzen bis zu 1750° im elektrischen Ofen keine Schwindungserscheinungen oder Elektrolyse.
Die Gefässe ähneln im Aussehen verglühtem Porzellan.

Über Gefässe aus geschmolzenem Quarze[3]), speziell über Röhren aus diesem Material, teilt Berthelot[4]) seine Erfahrungen mit.

Der Verfasser hat seine früheren Versuche über das Verhalten von Körpern beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit dem neuen Material fortgesetzt und gibt nun an, welche Besonderheiten hinsichtlich des letzteren ihm dabei entgegengetreten sind. Er weist zunächst darauf hin, dass man solche Röhren kapillar ausziehen kann, wenn man sich des Knallgas- oder noch besser des Azetylen-Sauerstoff-Gebläses bedient, wobei es eine wesentliche Erleichterung ist, dass man nicht auf langsame Abkühlung bedacht sein muss. Die Röhren halten etwa einen Druck von 3 Atmosphären bis zu einer Temperatur von 1300—1400° aus. Dies muss man bei der Beschickung stets berücksichtigen und darf von festen Körpern, die etwa Gase entwickeln, nur solche Mengen in das Rohr einführen, dass der entstehende Druck die eben angegebene Grenze nicht übersteigt. Aus diesem Grunde muss man auch das Rohr vor dem Beginn des Versuches mit der Quecksilberluftpumpe evakuieren und nur solche Mengen von Luft oder einem anderen Gase in dem Rohre lassen, dass der Druck sich nicht bis zum Aufblasen des Rohres steigern kann. Die Erhitzung bewirkte Berthelot auf elektrischem Wege, indem er das zur Verhütung des Anschmelzens mit dünnem Platinblech umgebene Quarzrohr in eine Röhre aus un-

[1]) Proceedings of the chemical society **21**, 230.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 1369.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 632.
[4]) Comptes rendus **140**, 817.

asiertem Ton einschob, welch' letztere aussen mit einem spiralförmig wundenen Platinblech belegt war, durch welches ein Strom von etwa ichstens 25 Ampère geleitet wurde. Man kann nach Beendigung des rhitzens das Rohr an einem Platindraht sofort aus dem Tonrohre rausziehen und in kaltes Wasser fallen lassen.

Man kann dann unter Quecksilber die Spitze des Rohres abbrechen id in bekannter Weise das Gas auffangen messen und untersuchen. er Inhalt der Quarzröhre kann durch Auswägen mit Quecksilber erittelt werden. Die in der Röhre verbleibenden festen Körper können itürlich nur nach Öffnen des weiten Rohrteiles erhalten werden. Der erfasser weist darauf hin, dass man das Erhitzen nicht zu lange forttzen darf, da, wie er in einer besonderen Abhandlung [1]) dartut, das iarzglas bei höherer Temperatur nicht undurchlässig ist. So drang eine fast absolut evakuierte Röhre mit Kohle Luft ein, es fand sich ohlenoxyd und Sticksoff. In einer anfänglich mit reinem Sauerstoff füllten Röhre fand sich nach dem Erhitzen etwas Stickstoff. Eine it Wasserstoff gefüllte Röhre enthielt nach dem Erhitzen nur noch wa die Hälfte des urspünglichen Wasserstoffs, dagegen noch Stickstoff. mit Kohlensäure gefüllte Röhren dringt Stickstoff nur in geringem afse ein. Ob Sauerstoff in ein Stickstoff enthaltendes Rohr eindringt, scheint zweifelhaft.

Auch beim Erhitzen von Kohlenwasserstoffen in Quarzröhren ergab ch, dass Luft eindrang, während Wasserstoff, respektive Kohlenwasserff nach aussen entwich.

Einen neuen Bürettenhalter, den A. T. Lincoln [2]) empfiehlt, innen wir hier nur erwähnen.

Zinkhydroxyd empfiehlt Bacovesco [3]) als Reagens. Wird daslbe, in Wasser aufgeschlämmt, zu den Lösungen von Metallsalzen zufügt, so bewirkt es bei Quecksilberchlorid eine rosarote, allmählich t werdende Fällung, bei Quecksilberoxydnitrat eine rote, bei Queckberoxydulnitrat eine gelbe, beim Kochen schwarz werdende Fällung. is Kupferchloridlösung wird schon in der Kälte alles Kupfer gefällt. iromoxydsalze und chromsaure Salze liefern in Gegenwart von schwefer Säure Chromhydroxyd. Eisenoxydul und -Oxyd, sowie Tonerde, rden als die entsprechenden Hydroxyde gefällt, während Blei, Silber,

[1]) Comptes rendus **140**. 821.
[2]) The Journal of the American chemical Society **27**, 1442.
[3]) Bull. Pharm. Chim. de Roumanie 1905, S. 11; durch The Analyst **30**, 380.

Kadmium und Mangan keine Fällung liefern. Es lassen sich deshalb quantitative Trennungen von Kupfer und Kadmium, und von Eisen und Mangan auf dieses Verhalten gründen.

Zur Herstellung von Stickstoff aus der Luft schlägt A. Hulett[1]) ein Verfahren vor, welches auf der Entfernung des Sauerstoffs beruht. Man hat früher bereits versucht, dies durch Überleiten der Luft über glühendes Kupfer zu bewirken, hat dies aber wegen der raschen Bedeckung seiner Oberfläche mit Oxyd wenig wirksam befunden. Der Verfasser geht deshalb von dem Gedanken aus, den Sauerstoff im wesentlichen durch Verbrennen von Wasserstoff zu Wasser zu entfernen.

In eine Verbrennungsröhre von 2 *cm* oder mehr Weite führt man sowohl Wasserstoff als Luft ein und leitet das Gas zunächst über eine Schicht Kupferdrahtnetz und dann über Kupferoxyd, welche beide zum Glühen erhitzt sind.

Die Einleitung der Gase geschieht durch ein aus zwei konzentrischen Zylindern bestehendes Rohr. Innen tritt der Wasserstoff, aussen die Luft ein.

Der Wasserstoff wird entzündet und brennt in der durch das äussere Rohr zugeführten Luft. Bleibt ein kleiner Rest von unverbrauchtem Sauerstoff, so oxydiert er das Kupferdrahtnetz; ist etwas Wasserstoff im Überschuss, so wird das Kupferoxyd teilweise reduziert. Da man beides sehen kann, so ist es nicht schwierig, den Gasstrom entsprechend zu regeln. Das austretende Gas ist Stickstoff, der noch Argon etc. enthält.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure hat F. Raschig[2]) vorgeschlagen, das abgeschiedene Ammoniummagnesiumphosphat mit möglichst wenig reinem Wasser auszuwaschen und dann mit Normalsäure zu titrieren. Schon A. Hedebrand[3]) hatte gezeigt, dass sich das Ammoniummagnesiumphosphat unter Anwendung von Karminsäure als Indikator glatt titrieren lässt. Während jedoch Hedebrand den

---

[1]) The Journal of the American chemical Society **27**, 1415.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 374; vom Verfasser eingesandt.

[3]) Diese Zeitschrift **37**, 217 (1898).

Niederschlag auf einem gewöhnlichen Filter sammelt, mit Ammoniak auswäscht und das letztere durch Alkohol verdrängt, benutzt Raschig eine Filterplatte mit zwei Papierfiltern von 40 *mm* Durchmesser, unter deren Anwendung es gelingt, den Niederschlag bereits durch 5 *cc* Waschwasser völlig von der alkalischen Mutterlauge zu befreien.

Die Versuche des Verfassers zeigen, dass erst bei Wassermengen von 20 *cc* ein merklicher Bruchteil des Niederschlags in Lösung geht, der jedoch nur $^1/_2$ % beträgt und damit innerhalb der Grenzen der üblichen Analysenfehler bleibt.

Auf Grund seiner Erfahrungen gibt Raschig die folgende Analysenvorschrift für Phosphate. Man wäge etwa so viel Substanz ab, dass die Lösung nicht über 0,15 *g* Phosphorsäure enthält, aber auch nicht allzuviel darunter. Die Lösung wird in einem Erlenmeyerschen Kolben mit Magnesiamischung gefällt und der Niederschlag auf einem horizontalen doppelten Saugfilter von 40 *mm* Durchmesser, dessen Rand am Trichter gut zu einem Wulste zusammengedrückt ist, gesammelt, wobei man das klare Filtrat benutzt, um auch die letzten Reste aus dem Fällungskolben auf das Filter zu bringen. Man saugt die Mutterlauge möglichst vollständig ab, giesst dann auf einmal 10 *cc* Wasser auf das Filter, wenn dieses abgelaufen ist, zur Sicherheit noch einmal 5 *cc* und saugt wieder, bis am Trichterhals keine Tropfen mehr fallen. Nach Entfernung der Saugflasche von der Luftpumpe, packt man das Filter mittels einer Pinzette an seinem Rande, zieht es ab und wirft es in ein Becherglas, am besten mit der Niederschlagsseite nach oben. Darauf spült man Pinzette und Trichter mit möglichst wenig, nicht mehr als 20 *cc* Wasser ab, gibt einen Tropfen Methylorangelösung hinzu und titriert unter Umschwenken oder auch Schlagen mit einer Gummifahne bis zum Farbenumschlag, der zwar nicht hervorragend scharf ist, aber bei einiger Übung eine Genauigkeit von 0,05 *cc* $^1/_{10}$-Normalsalzsäure erreichen lässt. Gut wird es immerhin sein, wenn man übertitriert und den Überschuss mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge wegnimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl empfiehlt H. B. Pulsifer[1]) eine neue Methode, nach welcher das Eisen in Chlorsäure, Flusssäure und Salzsäure gelöst und der ungelöst bleibende Rückstand mit Natriumsuperoxyd geschmolzen wird. Als besonderer

[1]) Chem. News **90**, 230.

Vorzug der Methode ist hervorzuheben, dass ihre Ausführung vom Einwägen der Probe bis zur Fällung mit Chlorbaryum nur eine Zeitdauer von 20 Minuten erfordert. Pulsifer schlägt vor, in folgender Weise zu verfahren: 2,5 *g* der Probe werden in einem 250 *cc* fassenden Becher von Jenenser Glas mit wenig Wasser befeuchtet und in 20 *cc* Chlorsäure von 1,12 spezifischem Gewicht unter Zusatz von sehr wenig Flusssäure gelöst. Die anfangs sehr heftige Reaktion ist nach etwa 45 Sekunden beendet. Man gibt nun 5 *cc* starke Salzsäure hinzu, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und erhitzt zum Kochen, wobei an den Wandungen haftende Teilchen heruntergespült werden. Hieraut wird unter Anwendung eines 7 *cm*-Filters an der Saugpumpe filtriert, das Filter zwei- oder dreimal mit sehr wenig Wasser ausgewaschen und möglichst trocken gesaugt. Zu dem Filtrate gibt man 20 *cc* starke Salzsäure und kocht über freier Flamme unter beständigem Umschwenken auf weniger als 10 *cc* und bis zur öligen Konsistenz ein. Inzwischen bringt man den abfiltrierten Rückstand samt Filter in einen 20 *cc* fassenden Nickeltiegel, bedeckt mit Natriumsuperoxyd und erhitzt mit starker Flamme, während man den Deckel des Tiegels mit einer Zange niederhält. Nach beendeter Oxydation lässt man erkalten, bringt den Tiegel in ein Becherglas mit 50 *cc* Wasser, löst die Schmelze unter Zufügen von Salzsäure und filtriert zur Hauptlösung. Die vereinigten Lösungen, deren Volumen etwa 100 *cc* beträgt, können nun mit Chlorbaryum gefällt werden.

Bekanntlich ergibt die Bestimmung des Schwefels nach denjenigen Methoden, bei welchen der Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt wird, zu niedrige Resultate, da ein Teil des Schwefels in Form einer organischen Verbindung auftritt. Um den gesamten Schwefel in Schwefelwasserstoff überzuführen, kann man die sich entwickelnden Gase durch eine zum Glühen erhitzte Röhre leiten.[1]) Nach Walters und Miller werden auch richtige Resultate erhalten, wenn man die Eisenspäne vorher in einem Porzellan- oder Nickelrohr unter Überleiten von Leuchtgas oder in einem anderen nicht oxydierenden Gasstrome erhitzt. Denselben Zweck erreicht G. T. Dougherty[2]), indem er die Späne im offenen Porzellantiegel 15 Minuten über dem Bunsenbrenner erhitzt und anstatt Gas überzuleiten, nur lose ein

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 249 (1904).

[2]) Iron Age 1902, S. 69; Stahl und Eisen **23**, 189.

Stück Filtrierpapier auflegt. Die zusammenhängenden Späne werden dann zerkleinert und 5 *g* derselben zur Bestimmung benutzt. Man löst in 50 *cc* Salzsäure (1 : 1) und fängt den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff in 17 *cc* Kalilauge (175 *g* reines Ätzkali im Liter) in einer Will-Varrentrapp'schen Vorlage auf. Nach dem Verdünnen der Lösung auf 400 *cc* säuert man mit 20 *cc* starker Salzsäure an und titriert mit Jodlösung. Der bei Ausführung eines blinden Versuchs sich ergebende Wert ist in Abzug zu bringen. Man kann den Schwefelwasserstoff in der Vorlage auch durch Bromwasser oxydieren und den Schwefel gewichtsanalytisch bestimmen. Wie die mitgeteilten Beleganalysen zeigen, lassen sich auf diesem Wege auch nach der Schwefelwasserstoffmethode gute Resultate erzielen.

Zur Bestimmung von Zirkon neben Titan, insbesondere in Gesteinen, bringen M. Dittrich und R. Pohl[1]) Titansäure und Zirkonerde zusammen in reiner Form zur Wägung und ermitteln alsdann die in dem Gemenge enthaltene Zirkonerde durch Differenzberechnung, indem sie die Titansäure auf kolorimetrischem Wege bestimmen. Zunächst müssen jedoch in den allermeisten Fällen Titan und Zirkon von einer Reihe anderer Elemente getrennt werden. Der bei Gesteinsanalysen im Filtrate von der Kieselsäure durch Fällung mit Ammoniak erhaltene Niederschlag enthält neben Eisen, Aluminium, Titan und Zirkon eventuell Mangan und Phosphate. Zur Trennung wird der veraschte Niederschlag am besten mit Ätznatron im Silbertiegel geschmolzen und die erhaltene Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Dadurch gehen Aluminium und Phosphorsäure, an Natrium gebunden, in Lösung, während Eisen, Mangan, Titan und Zirkon als unlösliche Oxyde zurückbleiben. Dieselben werden durch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in wasserlösliche Sulfate übergeführt, die Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst und das Ferrisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reduziert, damit bei der darauf folgenden Abscheidung des Eisens keine Titansäure mitgerissen wird. Zu der von Schwefel und Platinsulfid abfiltrierten Lösung fügt man sodann eine etwa dem dreifachen Gewicht der Summe der Oxyde entsprechende Menge Weinsteinsäure hinzu, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und bringt, wenn noch erforderlich, durch Zusatz von farblosem Schwefelammonium das Eisen vollständig zur Abscheidung. Nach einer viertel bis halben Stunde

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **48**, 236.

kann der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen werden. In dem schwefelammoniumhaltigen Filtrat, in welchem Titan und Zirkon vorhanden sind, muss zunächst die Weinsteinsäure zerstört werden, was am besten durch Erwärmen mit schwach angesäuerter Persulfatlösung geschieht. Man verfährt dabei am besten so, dass man das Filtrat in einer Platinschale eindampft, den Rückstand schwach mit Schwefelsäure ansäuert und unter Bedecken mit einem Uhrglase in mehreren Portionen eine konzentrierte Lösung von einigen (3—5) Gramm Kaliumpersulfat zufügt; nach dem letzten Zugeben erwärmt man noch einige Zeit weiter und dampft zur Trockne. Man erhitzt die Schale unter Umrühren erst auf dem Asbestdrahtnetz ganz allmählich, dann auf freier Flamme und schliesslich stärker bis die meiste Schwefelsäure verjagt ist. Nach dem Erkalten löst man die erstarrte Masse in Wasser und etwas Salzsäure und fällt bei Siedhitze mit überschüssigem Ammoniak. Um den Niederschlag vollkommen frei von Alkalisulfat zu erhalten, löst man denselben zweckmäfsig nochmals in Salzsäure und fällt von neuem mit Ammoniak, worauf dann Titansäure und Zirkonerde nach scharfem Glühen im Platintiegel gewogen werden. Zur kolorimetrischen Bestimmung der Titansäure schmilzt man den Glührückstand wieder mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in kaltem Wasser und bestimmt nach Zufügen von Schwefelsäure, um der Bildung von Metatitansäure vorzubeugen, und nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd das Titan nach den Angaben von A. Weller[1]). Die Menge der vorhandenen Zirkonerde ergibt sich nun durch einfache Differenzberechnung.

Die Verfasser bestätigten die Zuverlässigkeit des Verfahrens durch Versuche mit Mischungen reiner Substanzen von bekanntem Gehalt; zur Verwendung kamen reinstes Mohr'sches Salz und Lösungen von reinem Titan- und Zirkonnitrat. Neuere, noch nicht abgeschlossene Versuche lassen es möglich erscheinen, dass sich Titan gemeinsam mit Zirkon bei Gegenwart von Natriumazetat aus eisen- und manganhaltigen Lösungen durch Kochen ausfällen lässt.

Über die Bestimmung und Trennung des Zinks auf elektrolytischem Wege liegt von A. Hollard[2]) eine Mitteilung vor, in welcher die Bedingungen schärfer festgestellt sind, unter denen bei der Elektrolyse des Doppelcyanids eine Trennung des Zinks von Aluminium

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 410 (1884).

[2]) Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **29**, 266.

und Eisen möglich ist. Man versetzt die Lösung der Sulfate (entsprechend 1 *g* Metall), die einen geringen Überschuss von freier Schwefelsäure enthält, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion, gibt dann weiter 15—80 *cc* einer Natronlauge von 15° Baumé und schliesslich 10 *cc* einer 20-prozentigen Cyankaliumlösung hinzu. Nach dem Verdünnen auf 300 *cc* bewirkt man die elektrolytische Abscheidung des Zinks unter Anwendung eines Stroms von 0,1 Ampère. Als Kathode benutzt man ein mit einer Kupferschicht überzogenes Platinnetz. Bei der Trennung vom Eisen, das im Oxydzustande vorhanden sein muss, ist ein grosser Überschuss von Natronlauge (80 *cc*) zu verwenden, weil bei einem geringen Überschuss von Natronlauge etwas Eisen in Lösung geht und mit dem Zink abgeschieden wird. Da das abgeschiedene Eisenoxydhydrat stets etwas Zink enthält, so wird der Niederschlag nach beendeter Elektrolyse abfiltriert, in möglichst wenig Schwefelsäure wieder gelöst und die Lösung mit Natronlauge neutralisiert. Nach Zufügen des zinkfreien Filtrats wird nun unter Anwendung der gleichen Kathode der Rest des Zinks abgeschieden. Man lässt den Niederschlag, wie stets, wenn der Elektrolyt einen Niederschlag enthält, am Boden des Gefässes sich absetzen und taucht erst dann die Spirale in den Niederschlag ein. Die Trennung des Zinks vom Nickel lässt sich auf diesem Wege nicht bewirken.

Die elektrolytische Abscheidung des Zinks aus der Lösung des Sulfats unter Zufügen von Salzen organischer Säuren und eines geringen Überschusses von Essigsäure ist bei Anwesenheit von Eisen nicht anwendbar. Die Trennung vom Aluminium ist dadurch erschwert, dass der während der Elektrolyse sich abscheidende Aluminiumniederschlag leicht Zink mit niederreisst.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse hat M. Dennstedt in Form einer Broschüre herausgegeben [1]). Der Verfasser

[1]) Hamburg. Otto Meissner's Verlag; vom Verfasser eingesandt.

hatte schon vorher in dieser Zeitschrift (41, 523) eine kurze Anleitung für das von ihm angewandte Verfahren veröffentlicht. Die obige Broschüre bringt nunmehr eine Anleitung in übersichtlicher Form und detaillierter Beschreibung. Sie wird allen sehr gute Dienste leisten, welche sich der Anwendung dieser Form der Elementaranalyse zuwenden.

Die vereinfachte Elementaranalyse hat M. Dennstedt[1]) erneut an zahlreichen Proben von Petroleum, Schmieröl usw. geprüft, inbesondere, da von Charitschkoff beobachtet war, dass bei Anwendung der Methode auf jene Stoffe leicht Explosionen eintreten, und dass leicht zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden wurde, sogar über 100 %.

Das Entweichen unverbrannter Teile lässt sich dadurch vermeiden, dass man stets für Sauerstoffüberschuss während der Verbrennung sorgt und zur Verhütung von Explosionen genau die vom Verfasser angegebenen Bedingungen einhält.

Mehr als 100 % Wasserstoff und Kohlenstoff bei anscheinend normal verlaufener Verbrennung fand schon P. Schützenberger[2]), der diese Erscheinung als »chemische Anomalie« bezeichnete. Dennstedt hat diese Erscheinung eingehend studiert und schliesslich gefunden, dass sie ihren Grund hatte in kleinen, staubförmigen Partikeln von Chlorkalzium, welche in dem, dem Verbrennungsrohr abgewandten Ansatzrohr des Chlorkalziumrohres liegen geblieben waren. Diese Spur Chlorkalzium zieht beim Aufbewahren der Apparate Feuchtigkeit aus der Luft an und wird so gewogen; während der Verbrennung führt dann der lebhafte trockne Gasstrom diese Feuchtigkeit mit fort und lagert sie im Natronkalkrohr ab. Achtet man auf diese Fehlerquelle, so verschwinden die Erscheinungen der »chemischen Anomalie«. Ebenso wie die Spur Chlorkalzium kann ein nicht trockner Gummischlauch zwischen Natronkalk- und Chlorkalziumrohr wirken.

Gegenüber Ed. Lippmann verteidigt der Verfasser die Vorzüge des Platinquarzes im Gegensatz zum Kupferoxyd und weist auf die grosse katalytische Kraft des fein verteilten Platins hin.

Den Platinquarz kann man übrigens auch mit gutem Erfolge durch ein zu einer Locke aufgerolltes, dünnes Platinblech von 1,5 *cm* Breite und 7 *cm* Länge ersetzen.[3])

---

1) Chemiker-Zeitung **28**, 35.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 958.

3) Vergl. zu diesem Referat auch die Abhandlung Dennstedts in diesem Heft S. 26.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über die Bestimmung und den Nachweis des Tribromphenolbromids berichtet S. J. Lloyd[1]). Für den Nachweis des Tribromphenolbromids empfiehlt der Verfasser einige Farbenreaktionen gewisser organischer Basen in Ammoniak oder Chloroformlösung. So gibt Tribromphenolbromid mit Anilin eine tiefrote, schmutzig werdende Färbung, Benzidin eine intensiv grüne, in grösserer Konzentration purpurne Färbung. Diese beiden Basen sind für den Nachweis am geeignetsten, da sie mit Tribromphenol, Tetrabromphenol und Hexabromphenochinon keine Färbungen geben, während Bromwasser Anilinlösungen bleicht und mit Benzidinlösungen eine schwach braune Lösung gibt.

Für die Bestimmung von Tribromphenolbromid ist die Reaktion mit Jodkalium nicht geeignet, wohl aber die Reaktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure, welche sich nur auf ein Bromatom des Tribromphenolbromids erstreckt und Tribromphenol nicht angreift. Man bringt das Tribromphenolbromid in einen 150 *cc*-Kolben, fügt 20 *cc* 96-prozentigen Alkohol, 5 *cc* $^1/_4$-Normal-Schwefelsäure und 0,25 *g* Zinkstaub hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles Tribromphenolbromid gelöst und die Lösung farblos geworden ist. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch Kalziumkarbonat abgestumpft und der Alkohol mit dem grössten Teil des Tribromphenols abdestilliert. Den Rückstand zieht man zweimal mit je 25 *cc* und einmal mit 10 *cc* siedendem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Brom durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator.

Zur Bestimmung des Phenols macht S. J. Lloyd[2]) ausführliche Angaben. Der Verfasser gibt zunächst eine Übersicht über die zahlreichen bekannten Verfahren, besonders über diejenigen, welche auf der Bestimmung des Phenols als Tribromphenol beruhen. Trotzdem diese Reaktion an sich sehr geeignet ist, zeigen die Verfahren grosse Unterschiede in den Resultaten; diese haben ihren Grund darin, dass sich, wie der Verfasser zeigt, durch Einwirkung von Bromwasser auf Tribromphenol Tribromphenolbromid bildet, welches, einmal entstanden, durch Jodwasserstoff nicht quantitativ wieder in Tribromphenol zurückverwandelt wird. Folgende Abänderung der Koppeschaar'schen[3])

[1]) The Journal of the American chemical Society **27**, 7.
[2]) The Journal of the American chemical Society **27**, 16.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 233.

Methode vermeidet diesen Fehler. Es sind folgende Lösungen erforderlich: $^1/_{50}$-Normal-Thiosulfat- und -Jodlösung, Stärkelösung, Salzsäure, spezifisches Gewicht 1,2, Jodkaliumlösung, 170 *g* Jodkalium im Liter enthaltend, Hypobromitlösung, 9 *cc* Brom und 28 *g* Kalihydrat zu 2 Liter gelöst; der Wirkungswert dieser Hypobromitlösung muss durch Zusatz von Jodkalium, Ansäuren und Titrieren mit Thiosulfat festgestellt werden. Zur Ausführung der Analyse bringt man die Phenollösung in eine Stöpselflasche und fügt so viel Salzsäure hinzu, dass deren Menge etwa $^1/_3$—$^1/_4$ des Volumens der Phenollösung und der hinzu zu setzenden Hypobromitlösung beträgt. Dann lässt man unter Schütteln aus einer Bürette die Hypobromitlösung einfliessen, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt bleibt, gibt noch 10—20 % Überschuss derselben hinzu und schüttelt gut. Darauf verdünnt man mit Wasser, gibt einen Überschuss an Jodkaliumlösung hinzu und nach Zusatz von 10 *cc* Chloroform titriert man das ausgeschiedene Jod mit der Thiosulfatlösung.

Das Verdünnen mit Wasser ist notwendig, um eine Einwirkung der Salzsäure auf das Jodkalium und das Thiosulfat zu vermeiden; man wendet etwa 10 *cc* Wasser auf je 1 *cc* zugesetzter Säure an. Der Zusatz von Chloroform kann unterlassen werden, wenn man die Mischung vor Zusatz des Jodkaliums 5 Minuten stehen lässt; die Anwendung von Schwefelkohlenstoff anstatt Chloroform ist nicht zweckmäfsig. Diese Methode gestattet, Phenol mit einer Genauigkeit von 1—2 ‰ zu bestimmen.

Die für die Bestimmung von Gerbsäure von Parker und Payne[1]) veröffentlichte Abhandlung gibt W. P. Dreaper[2]) Veranlassung, auf seine schon im Jahre 1893 angegebene, den gleichen Gegenstand betreffende Methode[3]) hinzuweisen. Nach dieser Methode wurden in reiner Gallussäure tatsächlich 0 % Gerbsäure gefunden, während die Hautpulvermethode 27,0 %, die Methode des Verfassers mit Hautpulvertrennung 45,6 % Gerbsäure ergab.

Die inzwischen vom Verfasser etwas abgeänderte Methode erfordert folgende Lösungen:

1. Kupfersulfatlösung, 0,05 *g* Kupferoxyd pro Kubikzentimeter enthaltend;

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 126.
2) Chem. News **90**, 111.
3) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 106.

2. 50 *g* Ammoniumkarbonat und 50 *g* Natriumsulfit zu 1000 *cc* gelöst;
3. 20 *g* Bleiazetat und 60 *cc* Eisessig zu 1000 *cc* gelöst.

50 *cc* der Gerbstofflösung, welche 10—15 *g* des Gerbmaterials im Liter enthält, werden mit einem Überschuss von Kalziumkarbonat erhitzt und nach dem Erkalten mit der Kupfersulfatlösung titriert. Das Resultat, ausgedrückt in Grammen Kupferoxyd, ergibt den Gerbwert, das ist die Summe von Gerbsäure und Gallussäure. Als Indikator dient Ferrocyankaliumlösung; einen Tropfen der Gerbsäurelösung bringt man auf ein dickes Filtrierpapier und betupft dann die Rückseite mit dem Indikator.

Weitere 50 *cc* der Gerbstofflösung werden mit 25 *cc* der Lösung 2 versetzt und wieder mit Kupferlösung titriert; während der Titration fällt Kupfertannat aus, frei von Kupfergallat. Gegen Ende der Titration fällt das Kupfertannat nur langsam aus, und man muss vor Ausführung der End-Tüpfelreaktion einige Minuten warten; der Indikator muss stark essigsauer sein. Die Reaktion versagt bei Abwesenheit von Sulfit, welches Oxydationen zu verhindern scheint.

Dann versetzt man wieder 50 *cc* der Gerbstofflösung mit 10 *cc* Bleilösung und gibt noch Baryumsulfat hinzu. Man schüttelt gut um, filtriert durch ein trocknes Filter und entfernt aus dem Filtrat das Blei durch wasserfreies Natriumsulfat. Nach 5 Minuten filtriert man wieder durch ein trocknes Filter, erhitzt 40 *cc* des Filtrates mit Kalziumkarbonat und titriert wie oben mit Kupferlösung. Man erhält so die Gallussäure und aus der Differenz gegen 1 die Gesamt-Gerbsäure. Versuch 2 und 3 geben bei reinen Säuren übereinstimmende Resultate.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Wärmemessung, Verbrennung und Brennmaterialien behandelt H. von Jüptner[1]) im ersten Hefte eines gross angelegten Lehrbuches

[1]) Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. I. Band. Die chemische Technologie der Wärme und der Brennmaterialen. Erster Teil: Wärmemessung, Verbrennung und Brennmaterialien. 340 Seiten. Mit 118 Abbildungen. Leipzig und Wien. Franz Deuticke.

der chemischen Technologie der Energien. Der Verfasser teilt die chemische Technologie ein in eine solche der Stoffe und in eine solche der Energien. Die Technologie der Stoffe ist diejenige, die uns gewöhnlich vorschwebt, wenn wir von chemischer Technologie überhaupt sprechen. Unter chemischer Technologie der Energien versteht Jüptner jene Wissenschaft, die sich mit der technischen Umwandlung von chemischer Energie in andere Energieformen beschäftigt. Im einzelnen handelt es sich um die Umwandlung chemischer Energie in Wärme, mechanische Energie, strahlende Energie (hauptsächlich Licht) und in Elektrizität. An der Hand eines reichen Materials werden im vorliegenden Hefte zunächst die festen Heizstoffe und sodann die Heizgase behandelt. Ausführliche Abschnitte über Pyrometrie und über die Bestimmung der Verbrennungswärme verdienen die besondere Beachtung des analytischen Chemikers.

W. Hans[1]) bespricht in einer kleinen Schrift in übersichtlicher Weise die Beurteilung und Bewertung der Kohlen, sowie deren Probenahme, chemische und kalorimetrische Untersuchung. Ferner hat R. Grünewald[2]) eine grosse Anzahl Analysen belgischer Kohlen und Koks veröffentlicht, zugleich mit anderem analytischen Material, welches die Bedeutung belgischer und westfälischer Koks für den Hochofenprozess illustrieren soll.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure, insbesondere im Wasser, auf neuer Grundlage. M. Busch[3]) fand, dass die von ihm synthetisch gewonnene Base 3,n-Diphenyl-1,4-endanilo 3,4-dihydro-2,3-Triazol[4]):

$$C_2 N_3 H (C_6 H_5)_2 = N . (C_6 H_5)$$

ein Nitrat $C_{20} H_{16} N_4 . HNO_3$ liefert, das bei Gegenwart überschüssiger Base in kaltem Wasser so schwer löslich ist, dass man es zur Grundlage einer bisher fehlenden Fällungsreaktion auf Salpetersäure machen kann. Wegen dieser Eigenschaft legte Busch der genannten Base den kürzeren Namen Nitron bei.[5])

---

1) Die rationelle Bewertung der Kohlen. Ein Mahnwort. 47 Seiten. Leipzig. H. A. L. Degener.

2) Belgische Kohlen und Koks. 33 Seiten. Leipzig, H. A. L. Degener.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 861.

4) Die Bezifferung der Substituenten erfolgte hier entsprechend dem Vorschlage von E. Wedekind.

5) Nitron kann von E. Merck in Darmstadt bezogen werden.

Busch selbst zeigte bereits, dass man mit Hilfe einer 10-prozentigen Lösung von Nitron in 5-prozentiger Essigsäure das Nitration bei gewöhnlicher Temperatur in einer Verdünnnng von 1 : 60000, bei 0° aber in einer solchen von 1 : 80000 qualitativ nachweisen kann. Auch andere Säuren geben schwer lösliche Nitronsalze, und zwar die folgenden, denen teilweise in Klammer die Konzentration hinzugefügt ist, bei der eine Fällung durch Nitron eben noch erfolgt: Bromwasserstoff (1 : 800), Jodwasserstoff (1 : 20000), salpetrige Säure (1 : 4000), Chromsäure (1 : 6000), Chlorsäure (1 : 4000), Überchlorsäure (1 : 50000), Rhodanwasserstoff (1 : 15000), Ferro- und Ferridcyanwasserstoff, Pikrinsäure. Nitronoxalat ist ebenfalls schwer löslich in Wasser, fällt aber in stark schwefelsaurer Lösung nicht mehr aus. Busch hatte bereits Kaliumnitrat und Silbernitrat mit gutem Erfolge gewichtsanalytisch untersucht. Weitere Untersuchungen über die quantitative Bestimmung hat dann A. Gutbier[1]) angestellt und folgende Arbeitsweise empfohlen.

Man löst eine 0,06 bis 0,1 *g* Salpetersäure enthaltende Menge der zu analysierenden Substanz in einem bedeckten Becherglase in 80 *cc* Wasser auf und erhitzt die Lösung nach Zugabe von 12 bis 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden. Dann entfernt man die Flamme und fügt zu der heissen Lösung 12 bis 15 *cc* einer 10-prozentigen Lösung von Nitron in 5-prozentiger Essigsäure hinzu. Das Reaktionsgemisch wird umgerührt und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden sich selbst überlassen, während welcher Zeit das Nitronnitrat in Nadeln auszukristallisieren beginnt. Man kühlt hierauf noch 1 bis $1^1/_2$ Stunden in Eiswasser ab, filtriert alsdann den Niederschlag bei schwach arbeitender Saugpumpe unter Verwendung der Mutterlauge als Spülflüssigeit auf einen bei 105 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauertiegel[2]) und saugt ihn erst dann fest und gründlich auf, wenn das Becherglas auch nicht die geringsten Spuren des Niederschlages mehr enthält. Dann schreitet man zum Auswaschen des Niederschlages; hierzu benutzt man 10 bis 12 *cc* Wasser von 0° und bringt davon jedesmal 1 *cc* bei schwach arbeitender Saugpumpe mit dem ganzen Niederschlag in Berührung. Die letzten Spuren des Waschwassers werden durch scharfes Absaugen so weit als möglich entfernt; dann wird der Neubauertiegel samt Inhalt bei 105 bis 110° abermals zur Ge-

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 494.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 501 und **41**, 562.

wichtskonstanz getrocknet, die immer in 45 Minuten erreicht wurde. 1 *g* Nitronnitrat entspricht 0,14398 *g* Salpetersäure (N_2O_5).

Der Verfasser hat nach diesem Verfahren Bestimmungen bei Gegenwart von Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium, Aluminium, Silber, Chlor, Brom, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chromsäure, Übermangansäure ausgeführt und stets die vorhandene Salpetersäuremenge innerhalb der Dezimilligramme richtig zurückgefunden. Nur bei Gegenwart von Jodiden muss die Arbeitsweise geändert werden, da das Nitronjodid — wie oben bereits erwähnt — gleichfalls sehr schwer löslich ist. Doch gelang es auch hier zum Ziele zu kommen, wenn man die Jodionen mit Hilfe von Jodationen entfernte. Die zu untersuchende Lösung wurde mit einer äusserst verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumjodat und mit 5-prozentiger Essigsäure abwechselnd versetzt und gekocht, bis kein Jod mehr frei gemacht wurde. Die erhaltene Flüssigkeit wurde darauf so lange gekocht, bis die Gelbfärbung verschwunden war, und schliesslich nach der oben mitgeteilten Vorschrift gefällt.

M. Busch[1]) berichtet dann noch selbst über die Anwendung der Methode auf die Wasseranalyse. Man beginnt hier stets mit einer qualitativen Vorprüfung, zu der man 5 bis 6 *cc* des zu untersuchenden Wassers mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuert und mit 6 bis 8 Tropfen Nitronlösung versetzt. Entsteht sofort ein weisser Niederschlag von Nitronnitrat oder kristallisiert das Salz innerhalb 1 bis 2 Minuten aus, so enthält das Wasser mehr als 100 *mg* Salpetersäure im Liter, ist dagegen innerhalb einer Stunde noch keine Reaktion sichtbar, so sind weniger als 25 *mg* im Liter vorhanden.

Fig. 8.

Bei 100 *mg* und darüber kann man das Wasser direkt, also ohne Eindampfen, zur Analyse verwenden; liegt der Gehalt zwischen 25 und 100 *mg* so dampft man 500 *cc*, bei weniger als 25 *mg* jedoch 1 bis 2 *l* auf 70 bis 80 *cc* ein, und führt die Analyse aus, wie oben beschrieben. Zum Abfiltrieren des Niederschlages kann man sich an Stelle des Neubauertiegels auch gläserner Filtrierröhrchen nach beistehender Figur 8 bedienen, in denen man möglichst wenig Asbest auf einem Filtrierscheibchen ausgebreitet hat.

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 9. 464.

Über die Herstellung der erforderlichen 10-prozentigen Lösung in 5-prozentiger Essigsäure teilt der Verfasser mit, dass sich die gelbe Base in der Säure ohne Erwärmen leicht und glatt zu einer farblosen oder gewöhnlich schwach rötlich gefärbten Flüssigkeit löst. Etwa ungelöst bleibende Partikel, die von einem bei der Herstellung sich zuweilen ergebenden Nebenprodukt herrühren, sind natürlich abzufiltrieren. Die Lösung hält sich, in brauner Flasche aufbewahrt, lange Zeit unverändert. An Stelle der Azetatlösung kann man zur Ausführung der Analyse auch 1,5 *g* Nitronsulfat verwenden, das gleichfalls von Merck hergestellt wird. Es lässt sich leichter rein gewinnen als die Base und ist unbegrenzt haltbar. Da es jedoch 40 Teile kalten Wassers zur Lösung bedarf, so kann man Lösungen der erforderlichen Konzentration nicht vorrätig halten, sondern muss vor jeder Bestimmung die nötige Menge Salz in warmem Wasser lösen.

Die Bestimmung von Nitrat neben Nitrit lässt sich ebenfalls mit Nitron durchführen, indem man die möglichst konzentrierte Lösung der Salze unter Kühlung auf fein gepulvertes überschüssiges Hydrazinsulfat (0,25 *g* auf 0,1 *g* Natriumnitrit) tropfen lässt, die Flüssigkeit, nachdem die Stickstoffentwicklung beendet ist, entsprechend verdünnt und alsdann mit Nitron fällt.

Zur Bodenanalyse. J. M. van Bemmelen[1]) macht darauf aufmerksam, dass bei dem üblichen Gang der Bodenanalyse, bei welchem man den Boden nach einander mit Säuren verschiedener Stärke auskocht[2]), ein klares Bild von der Zusammensetzung der einzelnen Verwitterungs-Silikate, die im Boden enthalten sind, nicht gewonnen werden kann. Es rührt dies daher, dass die Kieselsäure des durch die betreffende Säure aufgeschlossenen Silikates nicht vollständig von derselben aufgenommen wird. Man kann dieselbe jedoch in Lösung bringen, wenn man im Anschluss an jede einzelne Auskochung die Bodenprobe wenige Minuten unter Erwärmung auf etwa 50° mit verdünnter Kali- oder Natronlauge schüttelt. Die Arbeit enthält eine Reihe von auf dieser Grundlage systematisch durchgeführten Analysen, an welche allgemeine Betrachtungen über Verwitterungsprodukte und den Verwitterungsprozess angeschlossen sind.

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **42**, 265.

2) Vergl. zum Beispiel diese Zeitschrift **36**, 797.

Derselbe Verfasser[1]) schliesst Betrachtungen und Versuche über die Absorption von Wasser durch Ton an. Die Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit der Aufsuchung der Gesetzmäfsigkeit, welche die Abhängigkeit der Absorption von Temperatur und Dunstdruck regelt. Die Ergebnisse haben mehr bodenkundliches, als spezifisch analytisch-chemisches Interesse, weshalb ich mich mit Hervorhebung dieses allgemeinen Gesichtspunktes begnüge.

A. Atterberg[2]) weist darauf hin, dass bei der mechanischen Bodenanalyse die Grenzen zwischen Sand und Kies völlig willkürlich und von verschiedenen Autoren auch in verschiedener Weise gezogen werden. Der Verfasser hat deshalb, um eine rationelle Klassifikation der Schlämmprodukte des Bodens zu ermöglichen, Versuche an gereinigten Sanden der verschiedensten Korngrösse angestellt. Er fand hierbei, dass drei physikalische Grenzen bestehen. 0,2 *mm* ist die Grenze für die Koagulierbarkeit (das heisst Sedimentierungsbeschleunigung) der feinen Sande durch Salzwasser; 0,002 *mm* endlich ist die Grenze starker Brown'scher Molekularbewegung.

Für diese Körnungen wählt Atterberg besondere Namen, die er der schwedischen Sprache entnimmt. Er schlägt vor für Sand:

von 2,0 bis 0,2 *mm* den Namen Sand,
« 0,2 « 0,02 « « « Mo,
« 0,02 « 0,002 « « « Lättler,
feiner als 0,002 « « « Ler.

Der Verfasser hat die Einteilung noch weiter nach oben, und zwar auf Kiese, Gerölle und Blöcke ausgedehnt. Ich verweise in dieser Beziehung auf das Original.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Peru- und Kopaivabalsam berichtet Beitter[3]). Der Verfasser hat in den genannten Drogen, die den Anforderungen des D. A. B. entsprachen, unter Anwendung von Chloral-

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **42**, 314.
[2]) Chemiker-Zeitung **29**, 195.
[3]) Pharm. Zentralhalle **46**, 374

hydrat Beimischungen von Gurjunbalsam und anderen Körpern nachgewiesen.

Zur Prüfung von Perubalsam auf Kopaiva- oder Gurjunbalsam mischt man einen Tropfen des Perubalsams mit 2 *cc* einer Mischung aus 10 Teilen Chloralhydratlösung von 80% und einem Teil Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,12); enthält der Perubalsam 5 oder mehr Prozente Kopaiva- oder Gurjunbalsam, so nimmt das Reaktionsgemisch in der Kälte eine olivengrüne Farbe an, die beim Erhitzen in tief dunkelgrün übergeht. Reiner Perubalsam gibt bei der gleichen Behandlung in der Kälte eine hellere Grünfärbung, die beim Erhitzen indes in ein dunkles Laubbraun übergeht, aber durchaus keine Grünfärbung mehr zeigt. Die Gegenwart von Styrax im Perubalsam erkennt man durch eine auftretende rotbraune Farbe beim Erhitzen des Balsams mit Chloralhydratlösung von 80%; mischt man den Perubalsam mit Choralhydratlösung von 60%, so entsteht bei Anwesenheit von Rizinusöl eine trübe Flüssigkeit.

Um Kopaivabalsam auf einen Gehalt an Gurjunbalsam zu prüfen, schüttelt man ihn mit einer Chloralhydratlösung von 80%, bei Gegenwart von Gurjunbalsam scheidet sich an der Oberfläche das ätherische Öl ab, welches man durch die bekannte Blaufärbung bei der Salpeterschwefelsäureprobe identifizieren kann. Enthält der Kopaivabalsam 8% Rizinusöl, so löst er sich nicht mehr klar in einer Chloralhydratlösung von 60%, sondern gibt damit eine trübe Mischung.

Zum Nachweise von Morphin und Kodeïn empfiehlt Marquis[1]) Formalinschwefelsäure. Nach den Beobachtungen des Verfassers lösen sich Morphin und Kodeïn, sowie deren Salze, mit rotvioletter Farbe in dem Reagens auf; diese Farbe geht langsam über in blauviolett, blau, blaugrün und grün; es soll möglich sein, mittels der Formalinschwefelsäure noch ein Millionstel Gramm Morphin nachzuweisen. Der Verfasser hat 300 Körper mit dem Reagens untersucht und gefunden, dass nur Bruzin, Papaverin, Anilin und Brenzkatechin ähnliche Färbungen geben; diese Körper lassen sich aber leicht von Morphin und Kodeïn unterscheiden. Die gleiche Reaktion liefern auch Körper, welche Formaldehyd abspalten, wie Oxymethansulfonsäure, Methylal, Trioxy- und Hexaoxymethylen und Hexamethylentetramin. Das Reagens, die Formalinschwefelsäure, muss man stets frisch bereiten

---

[1]) Pharm. Zentralhalle 46, 29.

durch Mischen eines Tropfens Formaldehydlösung von 40 % mit 1,5 *cc* konzentrierter Schwefelsäure.

C. Reichard[1]) benutzt zum Nachweis von Morphin und seinen Salzen ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Hydroxylamin, das Formaldoxim, und zwar das schwefelsaure Salz dieser Base. Gibt man zu einer Mischung von Formaldoximsulfat und konzentrierter Schwefelsäure eine geringe Menge Morphin oder eines seiner Salze, so entsteht in der Kälte keine Veränderung; beim Erwärmen bildet sich aber eine deutlich blauviolette Flüssigkeit; die Empfindlichkeit dieser Reaktion soll so stark sein, dass bei Spuren von Morphin die Flüssigkeit dunkelblau und undurchsichtig erscheint. Diese blaue Lösung ist sehr beständig, da sie sich tagelang unverändert erhält. Gegenwart von Wasser ist von Einfluss auf die Intensität der Reaktion, während ein geringer Wasserzusatz noch eine blaue Flüssigkeit ergibt, erhält man eine fast farblose Reaktionsflüssigkeit bei grösserem Zusatz von Wasser; man darf deshalb zum Hervorrufen dieser Reaktion nur geringe Mengen einer wässerigen Morphinlösung anwenden. Durch Natronlauge wird die blaue Farbe der Reaktionsflüssigkeit zerstört, wenn die Schwefelsäure neutralisiert ist; Ammoniak wirkt nicht so stark, doch wird auch durch dieses die Farbe allmählich verändert. Zinnchlorür übt keinen besonderen Einfluss aus; das Morphin lässt sich von Kokaïn, Strychnin und Bruzin mittels dieser Reaktion unterscheiden, da diese Alkaloide, in der oben besprochenen Weise behandelt, keine Farbenreaktionen geben. Wendet man das Verfahren auf Atropin oder sein Sulfat an, so entsteht in der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit allmählich schwärzlich-braun; fügt man wenig Wasser zu, so entsteht eine farblose Flüssigkeit. In einem Gemenge von Atropin und Morphin soll die Blaufärbung sicher dann auftreten, wenn das Morphin in grösserer Menge zugegen ist.

Über die Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen berichtet Otto Schmatolla[2]). Der Verfasser scheidet aus den zu untersuchenden Präparaten mittels verdünnter Schwefelsäure Kresolfettsäurelösung ab und berechnet aus der Menge und dem spezifischen Gewichte dieser Lösung den Kresolgehalt.

---

1) Pharm. Zentralhalle **46**, 87.

2) Pharm. Zentralhalle **46**, 37.

Zur Ausführung der Analyse bringt man in einen Messzylinder von 200 *cc* Inhalt 50 *cc* verdünnte Schwefelsäure und 100 *g* Kresolseifenlösung; man schüttelt gut durch und lässt etwa eine Stunde lang absetzen. Es müssen sich mindestens 73 *cc* Kresolfettsäureschicht abscheiden, die nach dem Filtrieren ein spezifisches Gewicht von mindestens 1,004 zeigen sollen. Zur Berechnung der Resultate hat der Verfasser eine Tabelle aufgestellt, auf die ich hier vorweisen möchte.

Schmatolla empfiehlt ferner, die Kresolseifenlösungen einer Prüfung auf Reinheit zu unterwerfen, indem er in folgender Weise verfährt: Vermischt man das Präparat mit dem gleichen Volumen Kalilauge und schüttelt dreimal kräftig mit Petroläther aus, wäscht diesen mit schwacher Kalilauge und Wasser und verdunstet unter Zusatz von Äther, so erhält man die unverseifbaren Bestandteile quantitativ in sehr reinem Zustande. Bei frischen Präparaten kann es vorkommen, dass man auch noch unverseiftes Glyzerid findet, in diesem Falle erhitzt man vor dem Ausschütteln mit Petroläther die alkalische Kresolseifenlösung einige Minuten. Entsprechend dem Höchstgehalt des Leinöls (1,3 %) und des Kresols D. A. B. IV (0,3 %) an Neutralöl darf der Liquor Cresoli saponatus höchstens 0,4 % Neutralöl aufweisen; in der Regel enthält er 0,2 %. Grössere Mengen kann man durch folgende Reaktion sehr gut nachweisen: Man erwärmt 2 *cc* Kresolseifenlösung mit 5—6 Tropfen Kalilauge und lässt nach dem Erkalten zwei Tropfen dieser Reaktionsflüssigkeit in 5 bis 6 *cc* Kochsalzlösung von 0,9 % fliessen; es tritt sofort eine starke Trübung auf, die bei reinen Präparaten sehr langsam und in geringem Grade erfolgt. Auch Harz- und Ammoniakseife findet man bei dieser Reaktion. Falls Glyzerin nicht absichtlich zugesetzt ist, gibt ferner der Glyzeringehalt Aufschluss über die Seife; so enthält das Präparat des D. A. B. IV fast 2 % Glyzerin, entsprechend 20,5 % Leinöl. Enthält das Präparat Harze, so entsteht beim Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure eine weissliche, trübe Flüssigkeit, während sie unter normalen Verhältnissen ganz blank sein muss. Um die Jod- und Verseifungszahlen der ausgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen, behandelt man die Kresolseifenlösung mit kochsalzhaltiger Kalilauge, welche bei genügender Stärke eine quantitative Ausscheidung der Seifen bewirkt. Schliesslich prüft man noch eine kleine Menge des Präparates durch Erhitzen mit reichlich einem Teil Kalilauge; starker und anhaltender Pyridin- und Ammoniakgeruch darf nicht auftreten. Einen mäfsigen Pyridingeruch geben auch reine Kresolmarken.

der chemischen Technologie der Energien. Der Verfasser teilt die chemische Technologie ein in eine solche der Stoffe und in eine solche der Energien. Die Technologie der Stoffe ist diejenige, die uns gewöhnlich vorschwebt, wenn wir von chemischer Technologie überhaupt sprechen. Unter chemischer Technologie der Energien versteht Jüptner jene Wissenschaft, die sich mit der technischen Umwandlung von chemischer Energie in andere Energieformen beschäftigt. Im einzelnen handelt es sich um die Umwandlung chemischer Energie in Wärme, mechanische Energie, strahlende Energie (hauptsächlich Licht) und in Elektrizität. An der Hand eines reichen Materials werden im vorliegenden Hefte zunächst die festen Heizstoffe und sodann die Heizgase behandelt. Ausführliche Abschnitte über Pyrometrie und über die Bestimmung der Verbrennungswärme verdienen die besondere Beachtung des analytischen Chemikers.

W. Hans[1]) bespricht in einer kleinen Schrift in übersichtlicher Weise die Beurteilung und Bewertung der Kohlen, sowie deren Probenahme, chemische und kalorimetrische Untersuchung. Ferner hat R. Grünewald[2]) eine grosse Anzahl Analysen belgischer Kohlen und Koks veröffentlicht, zugleich mit anderem analytischen Material, welches die Bedeutung belgischer und westfälischer Koks für den Hochofenprozess illustrieren soll.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure, insbesondere im Wasser, auf neuer Grundlage. M. Busch[3]) fand, dass die von ihm synthetisch gewonnene Base 3,n-Diphenyl-1,4-endanilo 3,4-dihydro-2,3-Triazol[4]):

$$C_2 N_3 H (C_6 H_5)_2 = N . (C_6 H_5)$$

ein Nitrat $C_{20} H_{16} N_4 . H N O_3$ liefert, das bei Gegenwart überschüssiger Base in kaltem Wasser so schwer löslich ist, dass man es zur Grundlage einer bisher fehlenden Fällungsreaktion auf Salpetersäure machen kann. Wegen dieser Eigenschaft legte Busch der genannten Base den kürzeren Namen Nitron bei.[5])

1) Die rationelle Bewertung der Kohlen. Ein Mahnwort. 47 Seiten. Leipzig. H. A. L. Degener.

2) Belgische Kohlen und Koks. 33 Seiten. Leipzig, H. A. L. Degener.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 38, 861.

4) Die Bezifferung der Substituenten erfolgte hier entsprechend dem Vorschlage von E. Wedekind.

5) Nitron kann von E. Merck in Darmstadt bezogen werden.

Busch selbst zeigte bereits, dass man mit Hilfe einer 10-prozentigen Lösung von Nitron in 5-prozentiger Essigsäure das Nitration bei gewöhnlicher Temperatur in einer Verdünnnng von 1 : 60000, bei 0° aber in einer solchen von 1:80000 qualitativ nachweisen kann. Auch andere Säuren geben schwer lösliche Nitronsalze, und zwar die folgenden, denen teilweise in Klammer die Konzentration hinzugefügt ist, bei der eine Fällung durch Nitron eben noch erfolgt: Bromwasserstoff (1:800), Jodwasserstoff (1:20000), salpetrige Säure (1:4000), Chromsäure (1:6000), Chlorsäure (1:4000), Überchlorsäure (1:50000), Rhodanwasserstoff (1:15000), Ferro- und Ferridcyanwasserstoff, Pikrinsäure. Nitronoxalat ist ebenfalls schwer löslich in Wasser, fällt aber in stark schwefelsaurer Lösung nicht mehr aus. Busch hatte bereits Kaliumnitrat und Silbernitrat mit gutem Erfolge gewichtsanalytisch untersucht. Weitere Untersuchungen über die quantitative Bestimmung hat dann A. Gutbier[1]) angestellt und folgende Arbeitsweise empfohlen.

Man löst eine 0,06 bis 0,1 *g* Salpetersäure enthaltende Menge der zu analysierenden Substanz in einem bedeckten Becherglase in 80 *cc* Wasser auf und erhitzt die Lösung nach Zugabe von 12 bis 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden. Dann entfernt man die Flamme und fügt zu der heissen Lösung 12 bis 15 *cc* einer 10-prozentigen Lösung von Nitron in 5-prozentiger Essigsäure hinzu. Das Reaktionsgemisch wird umgerührt und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden sich selbst überlassen, während welcher Zeit das Nitronnitrat in Nadeln auszukristallisieren beginnt. Man kühlt hierauf noch 1 bis $1^1/_2$ Stunden in Eiswasser ab, filtriert alsdann den Niederschlag bei schwach arbeitender Saugpumpe unter Verwendung der Mutterlauge als Spülflüssigeit auf einen bei 105 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Neubauertiegel[2]) und saugt ihn erst dann fest und gründlich auf, wenn das Becherglas auch nicht die geringsten Spuren des Niederschlages mehr enthält. Dann schreitet man zum Auswaschen des Niederschlages; hierzu benutzt man 10 bis 12 *cc* Wasser von 0° und bringt davon jedesmal 1 *cc* bei schwach arbeitender Saugpumpe mit dem ganzen Niederschlag in Berührung. Die letzten Spuren des Waschwassers werden durch scharfes Absaugen so weit als möglich entfernt; dann wird der Neubauertiegel samt Inhalt bei 105 bis 110° abermals zur Ge-

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 494.

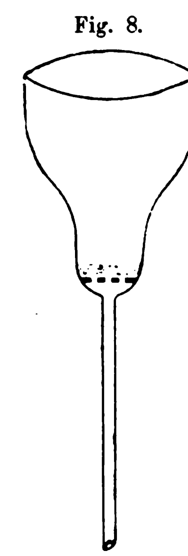
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 501 und **41**, 562.

wichtskonstanz getrocknet, die immer in 45 Minuten erreicht wurde. 1 *g* Nitronnitrat entspricht 0,14398 *g* Salpetersäure (N_2O_5).

Der Verfasser hat nach diesem Verfahren Bestimmungen bei Gegenwart von Kalium, Natrium, Kalzium, Magnesium, Aluminium, Silber, Chlor, Brom, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chromsäure, Übermangansäure ausgeführt und stets die vorhandene Salpetersäuremenge innerhalb der Dezimilligramme richtig zurückgefunden. Nur bei Gegenwart von Jodiden muss die Arbeitsweise geändert werden, da das Nitronjodid — wie oben bereits erwähnt — gleichfalls sehr schwer löslich ist. Doch gelang es auch hier zum Ziele zu kommen, wenn man die Jodionen mit Hilfe von Jodationen entfernte. Die zu untersuchende Lösung wurde mit einer äusserst verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumjodat und mit 5-prozentiger Essigsäure abwechselnd versetzt und gekocht, bis kein Jod mehr frei gemacht wurde. Die erhaltene Flüssigkeit wurde darauf so lange gekocht, bis die Gelbfärbung verschwunden war, und schliesslich nach der oben mitgeteilten Vorschrift gefällt.

M. Busch[1]) berichtet dann noch selbst über die Anwendung der Methode auf die Wasseranalyse. Man beginnt hier stets mit einer qualitativen Vorprüfung, zu der man 5 bis 6 *cc* des zu untersuchenden Wassers mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuert und mit 6 bis 8 Tropfen Nitronlösung versetzt. Entsteht sofort ein weisser Niederschlag von Nitronnitrat oder kristallisiert das Salz innerhalb 1 bis 2 Minuten aus, so enthält das Wasser mehr als 100 *mg* Salpetersäure im Liter, ist dagegen innerhalb einer Stunde noch keine Reaktion sichtbar, so sind weniger als 25 *mg* im Liter vorhanden.

Fig. 8.



Bei 100 *mg* und darüber kann man das Wasser direkt, also ohne Eindampfen, zur Analyse verwenden; liegt der Gehalt zwischen 25 und 100 *mg* so dampft man 500 *cc*, bei weniger als 25 *mg* jedoch 1 bis 2 *l* auf 70 bis 80 *cc* ein, und führt die Analyse aus, wie oben beschrieben. Zum Abfiltrieren des Niederschlages kann man sich an Stelle des Neubauertiegels auch gläserner Filtrierröhrchen nach beistehender Figur 8 bedienen, in denen man möglichst wenig Asbest auf einem Filtrierscheibchen ausgebreitet hat.

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 464.

Über die Herstellung der erforderlichen 10-prozentigen Lösung in 5-prozentiger Essigsäure teilt der Verfasser mit, dass sich die gelbe Base in der Säure ohne Erwärmen leicht und glatt zu einer farblosen oder gewöhnlich schwach rötlich gefärbten Flüssigkeit löst. Etwa ungelöst bleibende Partikel, die von einem bei der Herstellung sich zuweilen ergebenden Nebenprodukt herrühren, sind natürlich abzufiltrieren. Die Lösung hält sich, in brauner Flasche aufbewahrt, lange Zeit unverändert. An Stelle der Azetatlösung kann man zur Ausführung der Analyse auch 1,5 *g* Nitronsulfat verwenden, das gleichfalls von Merck hergestellt wird. Es lässt sich leichter rein gewinnen als die Base und ist unbegrenzt haltbar. Da es jedoch 40 Teile kalten Wassers zur Lösung bedarf, so kann man Lösungen der erforderlichen Konzentration nicht vorrätig halten, sondern muss vor jeder Bestimmung die nötige Menge Salz in warmem Wasser lösen.

Die Bestimmung von Nitrat neben Nitrit lässt sich ebenfalls mit Nitron durchführen, indem man die möglichst konzentrierte Lösung der Salze unter Kühlung auf fein gepulvertes überschüssiges Hydrazinsulfat (0,25 *g* auf 0,1 *g* Natriumnitrit) tropfen lässt, die Flüssigkeit, nachdem die Stickstoffentwicklung beendet ist, entsprechend verdünnt und alsdann mit Nitron fällt.

Zur Bodenanalyse. J. M. van Bemmelen[1]) macht darauf aufmerksam, dass bei dem üblichen Gang der Bodenanalyse, bei welchem man den Boden nach einander mit Säuren verschiedener Stärke auskocht[2]), ein klares Bild von der Zusammensetzung der einzelnen Verwitterungs-Silikate, die im Boden enthalten sind, nicht gewonnen werden kann. Es rührt dies daher, dass die Kieselsäure des durch die betreffende Säure aufgeschlossenen Silikates nicht vollständig von derselben aufgenommen wird. Man kann dieselbe jedoch in Lösung bringen, wenn man im Anschluss an jede einzelne Auskochung die Bodenprobe wenige Minuten unter Erwärmung auf etwa 50° mit verdünnter Kali- oder Natronlauge schüttelt. Die Arbeit enthält eine Reihe von auf dieser Grundlage systematisch durchgeführten Analysen, an welche allgemeine Betrachtungen über Verwitterungsprodukte und den Verwitterungsprozess angeschlossen sind.

---

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **42**, 265.

2) Vergl. zum Beispiel diese Zeitschrift **36**, 797.

Derselbe Verfasser[1]) schliesst Betrachtungen und Versuche über die Absorption von Wasser durch Ton an. Die Arbeit beschäftigt sich in erster Linie mit der Aufsuchung der Gesetzmäfsigkeit, welche die Abhängigkeit der Absorption von Temperatur und Dunstdruck regelt. Die Ergebnisse haben mehr bodenkundliches, als spezifisch analytisch-chemisches Interesse, weshalb ich mich mit Hervorhebung dieses allgemeinen Gesichtspunktes begnüge.

A. Atterberg[2]) weist darauf hin, dass bei der mechanischen Bodenanalyse die Grenzen zwischen Sand und Kies völlig willkürlich und von verschiedenen Autoren auch in verschiedener Weise gezogen werden. Der Verfasser hat deshalb, um eine rationelle Klassifikation der Schlämmprodukte des Bodens zu ermöglichen, Versuche an gereinigten Sanden der verschiedensten Korngrösse angestellt. Er fand hierbei, dass drei physikalische Grenzen bestehen. 0,2 *mm* ist die Grenze für die Koagulierbarkeit (das heisst Sedimentierungsbeschleunigung) der feinen Sande durch Salzwasser; 0,002 *mm* endlich ist die Grenze starker Brown'scher Molekularbewegung.

Für diese Körnungen wählt Atterberg besondere Namen, die er der schwedischen Sprache entnimmt. Er schlägt vor für Sand:

von 2,0 bis 0,2 *mm* den Namen Sand,
« 0,2 « 0,02 « « « Mo,
« 0,02 « 0,002 « « « Lättler,
feiner als 0,002 « « « Ler.

Der Verfasser hat die Einteilung noch weiter nach oben, und zwar auf Kiese, Gerölle und Blöcke ausgedehnt. Ich verweise in dieser Beziehung auf das Original.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Peru- und Kopaivabalsam berichtet Beitter[3]). Der Verfasser hat in den genannten Drogen, die den Anforderungen des D. A. B. entsprachen, unter Anwendung von Chloral-

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **42**, 314.
[2]) Chemiker-Zeitung **29**, 195.
[3]) Pharm. Zentralhalle **46**, 374

hydrat Beimischungen von Gurjunbalsam und anderen Körpern nachgewiesen.

Zur Prüfung von Perubalsam auf Kopaiva- oder Gurjunbalsam mischt man einen Tropfen des Perubalsams mit 2 *cc* einer Mischung aus 10 Teilen Chloralhydratlösung von 80% und einem Teil Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,12); enthält der Perubalsam 5 oder mehr Prozente Kopaiva- oder Gurjunbalsam, so nimmt das Reaktionsgemisch in der Kälte eine olivengrüne Farbe an, die beim Erhitzen in tief dunkelgrün übergeht. Reiner Perubalsam gibt bei der gleichen Behandlung in der Kälte eine hellere Grünfärbung, die beim Erhitzen indes in ein dunkles Laubbraun übergeht, aber durchaus keine Grünfärbung mehr zeigt. Die Gegenwart von Styrax im Perubalsam erkennt man durch eine auftretende rotbraune Farbe beim Erhitzen des Balsams mit Chloralhydratlösung von 80%; mischt man den Perubalsam mit Choralhydratlösung von 60%, so entsteht bei Anwesenheit von Rizinusöl eine trübe Flüssigkeit.

Um Kopaivabalsam auf einen Gehalt an Gurjunbalsam zu prüfen, schüttelt man ihn mit einer Chloralhydratlösung von 80%, bei Gegenwart von Gurjunbalsam scheidet sich an der Oberfläche das ätherische Öl ab, welches man durch die bekannte Blaufärbung bei der Salpeterschwefelsäureprobe identifizieren kann. Enthält der Kopaivabalsam 8% Rizinusöl, so löst er sich nicht mehr klar in einer Chloralhydratlösung von 60%, sondern gibt damit eine trübe Mischung.

Zum Nachweise von Morphin und Kodeïn empfiehlt Marquis[1]) Formalinschwefelsäure. Nach den Beobachtungen des Verfassers lösen sich Morphin und Kodeïn, sowie deren Salze, mit rotvioletter Farbe in dem Reagens auf; diese Farbe geht langsam über in blauviolett, blau, blaugrün und grün; es soll möglich sein, mittels der Formalinschwefelsäure noch ein Millionstel Gramm Morphin nachzuweisen. Der Verfasser hat 300 Körper mit dem Reagens untersucht und gefunden, dass nur Bruzin, Papaverin, Anilin und Brenzkatechin ähnliche Färbungen geben; diese Körper lassen sich aber leicht von Morphin und Kodeïn unterscheiden. Die gleiche Reaktion liefern auch Körper, welche Formaldehyd abspalten, wie Oxymethansulfonsäure, Methylal, Trioxy- und Hexaoxymethylen und Hexamethylentetramin. Das Reagens, die Formalinschwefelsäure, muss man stets frisch bereiten

---

1) Pharm. Zentralhalle 46, 29.

durch Mischen eines Tropfens Formaldehydlösung von 40 % mit 1,5 cc konzentrierter Schwefelsäure.

C. Reichard[1]) benutzt zum Nachweis von Morphin und seinen Salzen ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Hydroxylamin, das Formaldoxim, und zwar das schwefelsaure Salz dieser Base. Gibt man zu einer Mischung von Formaldoximsulfat und konzentrierter Schwefelsäure eine geringe Menge Morphin oder eines seiner Salze, so entsteht in der Kälte keine Veränderung; beim Erwärmen bildet sich aber eine deutlich blauviolette Flüssigkeit; die Empfindlichkeit dieser Reaktion soll so stark sein, dass bei Spuren von Morphin die Flüssigkeit dunkelblau und undurchsichtig erscheint. Diese blaue Lösung ist sehr beständig, da sie sich tagelang unverändert erhält. Gegenwart von Wasser ist von Einfluss auf die Intensität der Reaktion, während ein geringer Wasserzusatz noch eine blaue Flüssigkeit ergibt, erhält man eine fast farblose Reaktionsflüssigkeit bei grösserem Zusatz von Wasser; man darf deshalb zum Hervorrufen dieser Reaktion nur geringe Mengen einer wässerigen Morphinlösung anwenden. Durch Natronlauge wird die blaue Farbe der Reaktionsflüssigkeit zerstört, wenn die Schwefelsäure neutralisiert ist; Ammoniak wirkt nicht so stark, doch wird auch durch dieses die Farbe allmählich verändert. Zinnchlorür übt keinen besonderen Einfluss aus; das Morphin lässt sich von Kokaïn, Strychnin und Bruzin mittels dieser Reaktion unterscheiden, da diese Alkaloide, in der oben besprochenen Weise behandelt, keine Farbenreaktionen geben. Wendet man das Verfahren auf Atropin oder sein Sulfat an, so entsteht in der Kälte keine Veränderung, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit allmählich schwärzlich-braun; fügt man wenig Wasser zu, so entsteht eine farblose Flüssigkeit. In einem Gemenge von Atropin und Morphin soll die Blaufärbung sicher dann auftreten, wenn das Morphin in grösserer Menge zugegen ist.

Über die Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen berichtet Otto Schmatolla[2]). Der Verfasser scheidet aus den zu untersuchenden Präparaten mittels verdünnter Schwefelsäure Kresolfettsäurelösung ab und berechnet aus der Menge und dem spezifischen Gewichte dieser Lösung den Kresolgehalt.

---

1) Pharm. Zentralhalle **46**, 87.

2) Pharm. Zentralhalle **46**, 37.

Zur Ausführung der Analyse bringt man in einen Messzylinder von 200 *cc* Inhalt 50 *cc* verdünnte Schwefelsäure und 100 *g* Kresolseifenlösung; man schüttelt gut durch und lässt etwa eine Stunde lang absetzen. Es müssen sich mindestens 73 *cc* Kresolfettsäureschicht abscheiden, die nach dem Filtrieren ein spezifisches Gewicht von mindestens 1.004 zeigen sollen. Zur Berechnung der Resultate hat der Verfasser eine Tabelle aufgestellt, auf die ich hier vorweisen möchte.

Schmatolla empfiehlt ferner, die Kresolseifenlösungen einer Prüfung auf Reinheit zu unterwerfen, indem er in folgender Weise verfährt: Vermischt man das Präparat mit dem gleichen Volumen Kalilauge und schüttelt dreimal kräftig mit Petroläther aus, wäscht diesen mit schwacher Kalilauge und Wasser und verdunstet unter Zusatz von Äther, so erhält man die unverseifbaren Bestandteile quantitativ in sehr reinem Zustande. Bei frischen Präparaten kann es vorkommen, dass man auch noch unverseiftes Glyzerid findet, in diesem Falle erhitzt man vor dem Ausschütteln mit Petroläther die alkalische Kresolseifenlösung einige Minuten. Entsprechend dem Höchstgehalt des Leinöls (1,3 %) und des Kresols D. A. B. IV (0,3 %) an Neutralöl darf der Liquor Cresoli saponatus höchstens 0,4 % Neutralöl aufweisen; in der Regel enthält er 0,2 %. Grössere Mengen kann man durch folgende Reaktion sehr gut nachweisen: Man erwärmt 2 *cc* Kresolseifenlösung mit 5—6 Tropfen Kalilauge und lässt nach dem Erkalten zwei Tropfen dieser Reaktionsflüssigkeit in 5 bis 6 *cc* Kochsalzlösung von 0,9 % fliessen; es tritt sofort eine starke Trübung auf, die bei reinen Präparaten sehr langsam und in geringem Grade erfolgt. Auch Harz- und Ammoniakseife findet man bei dieser Reaktion. Falls Glyzerin nicht absichtlich zugesetzt ist, gibt ferner der Glyzeringehalt Aufschluss über die Seife; so enthält das Präparat des D. A. B. IV fast 2 % Glyzerin, entsprechend 20,5 % Leinöl. Enthält das Präparat Harze, so entsteht beim Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure eine weissliche, trübe Flüssigkeit, während sie unter normalen Verhältnissen ganz blank sein muss. Um die Jod- und Verseifungszahlen der ausgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen, behandelt man die Kresolseifenlösung mit kochsalzhaltiger Kalilauge, welche bei genügender Stärke eine quantitative Ausscheidung der Seifen bewirkt. Schliesslich prüft man noch eine kleine Menge des Präparates durch Erhitzen mit reichlich einem Teil Kalilauge; starker und anhaltender Pyridin- und Ammoniakgeruch darf nicht auftreten. Einen mäfsigen Pyridingeruch geben auch reine Kresolmarken.

Sulfat übergeführt. Dass man nach jeder dieser drei Methoden exakte Resultate erhalten kann, ist eine schon längst erwiesene Tatsache. Souchay[1]) stellte auf Veranlassung von R. Fresenius in dessen Laboratorium eine Reihe vergleichender Versuche an und erhielt dabei Werte, die durchweg gut mit einander übereinstimmten; nur die Wägung als Oxyd fiel meist um ein Geringes zu hoch aus. Ueber die Frage jedoch, welche Methode am einfachsten und sichersten zum Ziele führt, gehen die Ansichten der Analytiker und selbst unserer ersten Autoritäten auf dem Gebiete der analytischen Chemie stark auseinander. So geben, um nur einige der bekanntesten Lehr- und Handbücher zu zitieren, Rose, Classen, Treadwell und Friedheim der Bestimmung des Kalziums als Oxyd den Vorzug. L. L. de Koninck empfiehlt ohne Unterschied alle drei Methoden, die Überführung des Niederschlags in Sulfat allerdings nur für kleinere Mengen Kalzium. Fresenius zieht die Wägung als Karbonat vor. Interessant ist, was dieser Altmeister der analytischen Chemie über die vorliegende Frage im Anschluss an die angeführte Arbeit von Souchay sagt: »Sämtliche Methoden, richtig ausgeführt, geben Resultate, welche in ganz befriedigender Weise übereinstimmen. Die vielgerühmte Bestimmung als Kalziumoxyd bedeutet keinen Fortschritt. Aber die Methode entspricht, weil sie weniger Aufmerksamkeit und Geduld erfordert als die korrekte Überführung des oxalsauren Kalks in kohlensauren oder schwefelsauren Kalk, der Art, wie namentlich junge Chemiker am liebsten arbeiten. Die etwas zu hohen Resultate bei der Wägung als Kalziumoxyd würden noch etwas stärker hervortreten, wenn sie nicht durch die häufig unterlassene Kontrollierung der Abnahme des Platintiegel-Gewichtes ein wenig kompensiert würden.« Ganz den gleichen Standpunkt nahm Clemens Winkler in dieser Frage ein; er wog Kalzium stets als Karbonat und empfahl nur diese Methode für den analytischen Unterricht.

Theoretisch vollkommen einwandfrei und mit den geringsten Fehlerquellen behaftet ist die Überführung des Kalziumoxalats in Sulfat, wenn man von den leicht zu vermeidenden mechanischen Verlusten durch Spritzen absieht. Bei dem Anfänger, der seinen Brenner noch nicht richtig zu handhaben versteht und meist mit viel zu grosser Flamme arbeitet, werden solche natürlich leicht eintreten, wenn er den Überschuss der Schwefelsäure abraucht.

---

[1]) Diese Zeitschrift **10**, 323.

bei Kasein. Die beiden Globuline des Serums und das Eier-Pseudoglobulin sind auch durch Äther fällbar. Die Annahme, dass die Kolloide um so leichter fällbar sind, je höher ihr Molekulargewicht ist, fand sich nicht nur bei den Eiweissstoffen, sondern auch bei den Kohlenhydraten bestätigt.

Wie Max Schultze vor Jahren berichtet hat, entsteht beim Erwärmen von Eiweissstoffen mit Rohrzucker und Schwefelsäure eine purpurrote Färbung, was bekanntlich bei Anstellung der Pettenkoferschen Reaktion auf Gallensäuren berücksichtigt werden muss. Sydney W. Cole[1]) zeigt nun, dass diese Farbenreaktion des Eiweisses auf der Gegenwart von abgespaltenem Tryptophan beruht; er stellt die Probe in der Art an, dass er zum Beispiel 1 *cc* einer 10-prozentigen Lösung von Wittepepton mit 2 Tropfen 5-prozentiger Rohrzuckerlösung versetzt und etwa eine Minute mit 5 *cc* rauchender Salzsäure erhitzt. Die rote Flüssigkeit enthält einen Absorptionsstreifen im blauwärts gelegenen Teile des Grüns etwa von λ 490 bis λ 560. Der Rohrzucker kann natürlich auch durch Furfurol ersetzt werden. Da nun einzelne Eiweissstoffe selbst neben Tryptophan direkt Furfurol liefern, erklärt es sich ohne weiteres, dass sie auch für sich schon beim Erwärmen mit Salzsäure eine schwache Reaktion geben. So findet auch die Reaktion von Liebermann[2]) (1887) eine Erklärung, nach der mit Äther gewaschenes Eiweiss beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure eine violettblaue Färbung gibt. Die Reaktion tritt nämlich nur ein, wenn der Äther Glyoxylsäure enthält, die ja ihrerseits mit Tryptophan reagiert. Auch die Färbung, die nach Reichl (1889) Aldehyde bei Gegenwart eines Oxydationsmittels mit Eiweiss geben, beruht nach Cole auf dem Gehalt an Tryptophan.

Für den Nachweis der Borsäure im allgemeinen und in den Nahrungsmitteln im besonderen benutzt L. Robin[3]) als neuen Indikator den Farbstoff der Mimosenblüten. Dieser zeigt bei alkalischer Reaktion eine intensiv strohgelbe Farbe, während seine neutralen Lösungen farblos sind. Man erhitzt 110 *g* Blüten mit 200 *cc* Wasser bis zum beginnenden Sieden und gibt nach dem Erkalten 50 *cc* neutralen Alkohol zu: die nach einer Stunde filtrierte Flüssigkeit ist in einer braunen

[1]) Journal of Physiol. **30**, 311—318.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **26**. 673.
[3]) Comptes rendus **138**, 1046.

Flasche aufzubewahren. In einer Salzmischung wird Borsäure nachgewiesen, indem man die Lösung mit Natriumkarbonat schwach alkalisch macht, aufkocht, filtriert, mit Mimosentinktur versetzt, dann Salzsäure bis zum Verschwinden der gelben Färbung zufügt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Ein gelber Rückstand, der auf Zusatz von Natriumkarbonat rötliche Färbung annimmt, zeigt Borsäure an. Ähnlich verfährt man bei Untersuchung alkoholischer Getränke. Milch (20 *cc*) wird durch einige Tropfen Essigsäure koaguliert, filtriert, neutralisiert, aufgekocht, filtriert und verascht, der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, das Filtrat mit Salzsäure leicht angesäuert und mit einem mit der Tinktur bereiteten Papier geprüft.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Lanthans. Über das Atomgewicht des Lanthans sind vor einiger Zeit fast gleichzeitig zwei Arbeiten erschienen, und zwar von B. Brauner und Fr. Pavlicek[1]) und von H. C. Jones[2]). In beiden Abhandlungen werden zunächst die früheren, diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen besprochen. Dann gehen die Verfasser zur Beschreibung der von ihnen angewandten Methoden über.

Brauner und Pavliček gewannen ihr Ausgangsmaterial, indem sie eine Lösung von sorgfältigst gereinigtem, namentlich von jeder Spur der anderen seltenen Erden befreitem Lanthan wiederholt mit Natronlauge fraktioniert ausfällten. Da sie nun die erhaltenen Niederschläge getrennt für ihre Bestimmungen benutzten, glaubten sie auch die Frage, ob Lanthan ein einheitliches Element sei, zur Entscheidung bringen zu können.

Das Atomgewicht selbst wurde auf drei verschiedene Arten bestimmt. Als erste Methode verwandten die Verfasser die Umwandlung

[1]) Transact. of the chem. Soc. 1902, Band 81; von den Verf. eingesandt.
[2]) American chemical Journal 28. No. 1; von dem Verf. eingesandt.

ıer gewogenen Menge Lanthanoxyd in Lanthansulfat und studierten · diesen Zweck das Verhalten dieser Verbindung, namentlich ob es ıglich ist, dieselbe vollkommen neutral herzustellen. Vorversuche, die n Zweck hatten, zu zeigen, wie sich das mit einem Überschuss von hwefelsäure ausgefällte Lanthansulfat beim Erhitzen im Platintiegel rhält, der zur Vorsicht noch in einen anderen grösseren Tiegel ge-llt war, ergaben, dass 1,7112 *g* bei 350° um 0,0130 *g* in 24 Stunden, i 450° in 19 Stunden um weitere 0,0044 *g* und beim Glühen über ekter Flamme bis zur Rotglut noch um 8 Dezimilligramme abnahmen. 'olge dessen stieg auch das aus diesen Versuchen berechnete Atom-wicht von 133,7 auf 137,62. Nun stellten Brauner und Pavliček ter Anwendung von Äthylorange als Indikator mit $^n/_{30}$-Natronlauge : Azidität des längere Zeit auf 550° erhitzten und dann in Wasser östen Lanthansulfats fest und brachten eine der gefundenen Menge hwefelsäure entsprechende Korrektur bei ihren definitiven Bestimmungen . Sie wandten bei diesen das aus den verschiedenen Fraktionen er-ltene Ausgangsmaterial an und erhielten bei 14 Versuchen Zahlen, : zwischen 138,75 und 139,27 schwanken. Mehrere weitere, mit ch besonders gereinigtem Material ausgeführte Bestimmungen, die ziell angestellt wurden, um die Einheitlichkeit des Lanthans fest-stellen, ergaben die Zahlen 138,89, 138,98, 138,73, 138,93 und 8,79, die also namentlich unter sich, aber — wenn man die nicht ein-ndfreie Methode berücksichtigt — auch genügend mit den oben er-ltenen Zahlen übereinstimmen und dagegen sprechen, dass sich das nthan noch weiter zerlegen liesse. Bis hierher hat sich Pavliček den Untersuchungen beteiligt, die weiteren Arbeiten führte Brauner ein aus.

Er stellte eine zweite Reihe von Versuchen nach dem eben be-ıriebenen Verfahren an, schaltete dabei aber einen weiteren Fehler s, der neben der Schwierigkeit, ein rein neutrales Salz zu erhalten, mselben anhaftete. Dieser Fehler resultiert nämlich aus der überaus rken Hygroskopizität des schwefelsauren Lanthans. Es ist nicht ıglich, dasselbe auch über Phosphorpentoxyd im Exsikkator vollkommen sserfrei zu halten. Deshalb konstruierte sich Brauner einen be-ıderen Apparat, bezüglich dessen ich auf das Original verweise. In sem konnte er das geglühte Lanthansulfat in absolut trockener Luft alten lassen und nachher in einem luftdicht schliessenden Wäge-ischen wägen.

Sieben auf diese Weise ausgeführte Versuche ergaben unter Anbringung aller Korrekturen für das Atomgewicht des Lanthans die Zahlen

	139,036
	139,053
	139,038
	139,026
	139,009
	139,024
	139,068
Mittel	139,036
oder abgekürzt	139,04.

Zu diesen Bestimmungen war auch aus den verschiedenen fraktionierten Fällungen erhaltenes Lanthanoxyd angewandt worden, und die Übereinstimmung der Zahlen spricht ebenfalls für die Homogenität des Lanthans.

Die zweite Methode, deren sich Brauner zur Bestimmung des Atomgewichts bediente, bestand in der Überführung gewogenen Lanthansulfats in Lanthanoxyd. Er wandte hierzu das bei den obigen Bestimmungen erhaltene Lanthansulfat an, das er noch besonders reinigte und nachdem es in eiskaltem Wasser gelöst war, fraktioniert auskristallisieren liess. Er erhielt, wie die Analysen des so auskristallisierten Sulfats zeigen, ein noch nicht bekanntes Hydrat dieser Verbindung mit 16 Molekülen Wasser. Dasselbe wurde nun erst bis zum vollständigen Entweichen des Kristallwassers und dann bis zur gänzlichen Zersetzung weiter erhitzt. 1,93822 *g* des Hydrats ergaben 1,28663 *g* kristallwasserfreies Sulfat und 0,74122 *g* Lanthanoxyd, woraus sich die Atomgewichtszahl zu 139,207 berechnet. Zwei andere ebenso ausgeführte Versuche führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Jedenfalls schliesst Brauner aus diesem Teil seiner Arbeit, dass das Atomgewicht des Lanthans nicht höher als 139,20 sein kann.

Das dritte Verfahren Brauner's, das Atomgewicht des Lanthans zu bestimmen, bestand darin, Lanthanoxalat in Lanthanoxyd überzuführen. Er löste wieder aus den anfangs erwähnten, verschiedenen Fällungen erhaltenes Lanthanoxyd in verdünnter Salpetersäure und fügte Oxalsäure im Überschuss hinzu. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, erst mit verdünnter Oxalsäure, dann mit kaltem, warmem und heissem Wasser und schliesslich mit über Weinsäure destilliertem Alkohol ge-

waschen und an der Lnft getrocknet. Gewogene Mengen des Oxalats wurden nun durch Glühen bis zu konstantem Gewicht in Lanthanoxyd umgewandelt und daraus das Atomgewicht berechnet. Als Mittel mehrerer solcher Bestimmungen, die unter sich allerdings sehr wenig übereinstimmen, ergab sich die Zahl 139,07.

Das Ergebnis seiner Arbeit fasst Brauner dahin zusammen, dass Lanthan ein einheitliches Element und dass die wahrscheinlichste Zahl für sein Atomgewicht 139,04 ist.

Als H. C. Jones an die Bearbeitung des Atomgewichts des Lanthans herantrat, war ihm der erste Teil der eben besprochenen Untersuchungen schon bekannt. Er hält die Ansicht von Brauner und Pavliček, dass sich das Lanthansulfat nicht vollkommen frei von Schwefelsäure erhalten lasse, für unrichtig, und glaubt, dass es nur auf die Temperatur, bis zu der es erhitzt wird, ankommt, um eine rein neutrale Verbindung zu erhalten.

Jones stellte sich sein Ausgangsmaterial her, indem er das Doppelsalz von Ammonium- und Lanthannitrat, um es zu reinigen, fraktioniert auskristallisieren liess und dann über dem Gebläse glühte, bis alles Ammon und alle Salpetersäure verjagt waren, so dass nur Lanthanoxyd zurückblieb. Dieses wurde in Salpetersäure gelöst und mit sorgfältigst gereinigter Oxalsäure ausgefällt. Das Lösen und Fällen wurde wiederholt, bis schliesslich nach dem Zersetzen des Lanthanoxalates über dem Gebläse ein Oxyd übrig blieb, das nur durch eine Spur — weniger als 0,01 $^0/_0$ — Cer verunreinigt war.

Gewogene, über Phosphorpentoxyd im Exsikkator getrocknete Mengen dieses Lanthanoxyds wurden nun im Platintiegel unter Anwendung aller nötigen Vorsichtsmafsregeln mit einem abgemessenen Quantum konzentrierter Schwefelsäure behandelt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Das so erhaltene Lanthansulfat zeigte nach dem Lösen in Wasser eine vollkommen neutrale Reaktion, so dass dasselbe weder durch freie Säure noch durch freie Base verunreinigt war.

Jones erhielt als Mittel von zwölf so ausgeführten Bestimmungen, deren grösste Differenz 0,07 betrug, die Zahl 138,77.

Ein Versuch, das Atomgewicht des Lanthans nach der Oxalatmethode zu bestimmen, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis, da das Lanthanoxalat beim Trocknen immer mehr abnahm und nicht zu konstantem Gewicht gebracht werden konnte.

An diese beiden Arbeiten, über die im Vorhergehenden berichtet ist, knüpft sich eine Kontroverse zwischen Brauner[1]) und Jones[2]). Brauner hält es entgegen Jones' Kritik seiner Arbeit für einwandsfrei festgestellt, dass das Lanthansulfat nicht frei von saurem Sulfat zu erhalten sei, und behauptet, dass Jones nicht mit der Genauigkeit und Sorgfalt gearbeitet hätte, wie er und Pavlíček, und wie es bei Atomgewichtsbestimmungen absolut nötig wäre. Schon der Umstand, dass Jones ein durch Cer verunreinigtes Ausgangsmaterial benutzt hätte, spräche nicht für die Richtigkeit seiner Zahl. Auch glaubt Brauner, dass die Differenz zwischen seiner und der Zahl von Jones darin begründet sein kann, dass das von letzterem zur Wägung gebrachte Lanthansulfat noch wasserhaltig gewesen ist.

Jones hingegen tadelt an Brauner's Untersuchungen die Anwendung eines Platintiegels zum Erhitzen des Oxyds, da, wie die auftretende Farbenänderung vermuten lässt, eine Änderung in der Zusammensetzung des Oxyds eingetreten sein kann, und vermisst bei der Prüfung des Ausgangsmaterials die Anwendung des Spektroskops. Eine derartige Prüfung hätte nach Jones Meinung wohl auch nachgewiesen, dass in dem von Brauner angewandten Lanthanoxyd Spuren von Verunreinigungen vorhanden gewesen sind. Auch glaubt Jones, dass Brauner bei der Anordnung seiner Apparatur das Lanthansulfat lange nicht so hoch erhitzt habe, als es das Thermometer anzeigte, und deshalb ein Material zur Wägung brachte, das nicht ganz frei von saurem Sulfat war.

Jones führte nun unter Anwendung aller obige Punkte berücksichtigenden Vorsichtsmafsregeln noch einige Atomgewichtsbestimmungen aus, und zwar mit Lanthanoxyd, das wie bei den ersten Versuchen im Porzellantiegel geglüht und vollkommen weiss geblieben war. Als Mittel von 5 Bestimmungen erhielt er die Zahl 138,80, die von der früher erhaltenen nur um 0,02 differiert.

Als er dann noch zwei Bestimmungen mit lange Zeit im Platintiegel geglühtem und etwas gefärbtem Lanthanoxyd durchführte, erhielt er die Zahl 139,02 und 139,07. Er schreibt diese höhere Zahl, wie schon oben erwähnt, dem Umstande zu, dass das Lanthanoxyd beim Glühen im Platintiegel eine geringe Oxydation erleidet.

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **33**, 317.
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **36**, 92.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalziums.

Von

O. Brunck.

Die Frage, in welcher Form das Kalzium am besten zur Wägung gebracht wird, ist in letzter Zeit wiederholt Gegenstand der Erörterung gewesen. Bei der Wichtigkeit und Häufigkeit der Kalziumbestimmung nicht nur für den analytischen Unterricht im Laboratorium sondern auch für die Praxis habe ich derselben seit Jahren meine Aufmerksamkeit zugewandt und zahlreiche vergleichende Versuche über die verschiedenen Methoden angestellt. Es dürfte vielleicht manchem Fachgenossen willkommen sein, wenn ich nachstehend meine dabei gesammelten Erfahrungen mitteile.

Abgesehen von den wenigen Fällen, wo Kalzium aus saurer Lösung abgeschieden werden muss, wie zum Beispiel bei Gegenwart von Phosphorsäure, erfolgt die Fällung desselben behufs Trennung von anderen Elementen und quantitativer Bestimmung fast ausschliesslich als oxalsaures Kalzium. Die Bedingungen, unter denen diese ausgeführt werden muss, damit der Niederschlag frei von anderen Elementen, insbesondere von Magnesium, und in dichter, gut filtrierbarer Form erhalten wird, dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. Liegen doch verschiedene, diese Frage behandelnde Arbeiten aus jüngerer Zeit vor, die zu den gleichen Ergebnissen führten. Den Niederschlag auf gewogenem Filter zu sammeln und bei 100° getrocknet zu wägen, wird nur von vereinzelten Analytikern empfohlen. Abgesehen von der Unsicherheit, die allen Wägungen von Niederschlägen auf tariertem Filter anhaftet, entspricht die Zusammensetzung des getrockneten Niederschlags nicht immer genau der Formel $Ca\,C_2O_4 . H_2O$. Ausserdem ist derselbe hygroskopisch. Diese Methode ist daher zu verwerfen. In der Regel wird das Kalziumoxalat behufs Wägung in das Karbonat oder Oxyd, seltener in das

Sulfat übergeführt. Dass man nach jeder dieser drei Methoden exakte Resultate erhalten kann, ist eine schon längst erwiesene Tatsache. Souchay[1] stellte auf Veranlassung von R. Fresenius in dessen Laboratorium eine Reihe vergleichender Versuche an und erhielt dabei Werte, die durchweg gut mit einander übereinstimmten; nur die Wägung als Oxyd fiel meist um ein Geringes zu hoch aus. Ueber die Frage jedoch, welche Methode am einfachsten und sichersten zum Ziele führt, gehen die Ansichten der Analytiker und selbst unserer ersten Autoritäten auf dem Gebiete der analytischen Chemie stark auseinander. So geben, um nur einige der bekanntesten Lehr- und Handbücher zu zitieren, Rose, Classen, Treadwell und Friedheim der Bestimmung des Kalziums als Oxyd den Vorzug. L. L. de Koninck empfiehlt ohne Unterschied alle drei Methoden, die Überführung des Niederschlags in Sulfat allerdings nur für kleinere Mengen Kalzium. Fresenius zieht die Wägung als Karbonat vor. Interessant ist, was dieser Altmeister der analytischen Chemie über die vorliegende Frage im Anschluss an die angeführte Arbeit von Souchay sagt: »Sämtliche Methoden, richtig ausgeführt, geben Resultate, welche in ganz befriedigender Weise übereinstimmen. Die vielgerühmte Bestimmung als Kalziumoxyd bedeutet keinen Fortschritt. Aber die Methode entspricht, weil sie weniger Aufmerksamkeit und Geduld erfordert als die korrekte Überführung des oxalsauren Kalks in kohlensauren oder schwefelsauren Kalk, der Art, wie namentlich junge Chemiker am liebsten arbeiten. Die etwas zu hohen Resultate bei der Wägung als Kalziumoxyd würden noch etwas starker hervortreten, wenn sie nicht durch die häufig unterlassene Kontrollierung der Abnahme des Platintiegel-Gewichtes ein wenig kompensiert würden.« Ganz den gleichen Standpunkt nahm Clemens Winkler in dieser Frage ein: er wog Kalzium stets als Karbonat und empfahl nur diese Methode für den analytischen Unterricht.

Theoretisch vollkommen einwandfrei und mit den geringsten Fehlerquellen behaftet ist die Überführung des Kalziumoxalats in Sulfat, wenn man von den leicht zu vermeidenden mechanischen Verlusten durch Spritzen absieht. Bei dem Anfänger, der seinen Brenner noch nicht richtig zu handhaben versteht und meist mit viel zu grosser Flamme arbeitet, werden solche natürlich leicht eintreten, wenn er den Überschuss der Schwefelsäure abraucht.

---

1) Diese Zeitschrift 10, 323.

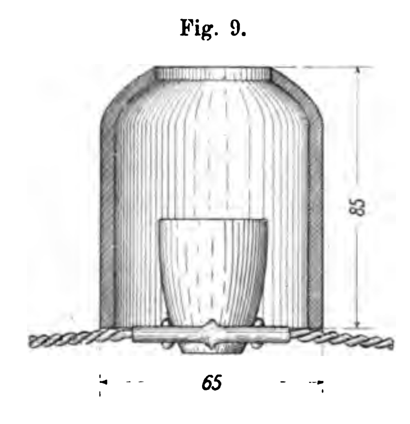
Engelbert Kettler[1]) behauptet, dass die übliche Art der Überführung von Kalziumoxalat in Sulfat sehr leicht zu Verlusten führe, indem Kalziumsulfat von den Schwefelsäuredämpfen mitgerissen werde, ja sogar beim Erkalten infolge des ungleichmäfsigen Zusammenziehens des Inhalts und des Platintiegels sich leicht Kalziumsulfat loslöse und herausspritze. Er zieht es daher vor, das Oxalat in Salzsäure zu lösen, das Kalzium mit Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol zu fällen und dies nach 10-stündigem Stehen zu filtrieren und zur Wägung zu bringen. Wenn O. Brück[2]) meint, dass diese Arbeitsweise zeitraubende und die Genauigkeit vermindernde Operationen mit sich bringe, so kann dem nur beigepflichtet werden. Alfred N. Clark[3]) sucht Verluste beim Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure zu vermeiden, indem er den Platintiegel in einen mit Asbestpulver oder Gips gefüllten Porzellantiegel setzt und den letzteren mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners erhitzt. Ein klein wenig Vorsicht macht aber diese wenig saubere und keinenfalls zur Nachahmung zu empfehlende Arbeitsweise völlig entbehrlich.

Ich stehe nicht an, die Sulfatmethode als die genaueste zu erklären, und habe mich ihrer zur Kontrolle der anderen Methoden bedient, indem ich das gewogene Kalziumkarbonat oder Oxyd nachträglich in das Sulfat überführte und als solches nochmals zur Wägung brachte. Das Kalziumoxyd wird zunächst durch 1—2 *cc* Wasser in das Hydroxyd verwandelt. Gibt man das Wasser auf einmal und nicht tropfenweise hinzu, so kann kein Verlust durch Spritzen infolge der starken Erhitzung eintreten. Hierauf fügt man verdünnte Schwefelsäure in möglichst geringem Überschusse hinzu; ein Zusatz von Salzsäure ist nicht erforderlich. Die Flüssigkeit wird auf dem Sandbade oder dem Wasserbade, am besten aber in einem L. Meyer'schen Tonluftbade eingedampft, worauf man die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig mit ganz kleiner Flamme abraucht. Unangenehm wird diese letztere Operation nur dann, wenn man die Schwefelsäure in unnötig grossem Überschusse anwendet. Der Rückstand wird kurze Zeit bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Soll Kalziumoxalat oder Karbonat in das Sulfat übergeführt werden, so zersetzt man die Niederschläge zuerst durch starkes Glühen so weit, dass nachher beim Zusatze der

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1904, S. 685.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1904, S. 953.
[3]) The Journal of the American Chemical Society **26**, 110 (1904).

Säure kein Aufbrausen mehr eintritt. Es lässt sich dies über der Flamme eines Bunsenbrenners in kurzer Zeit bequem erreichen, wenn man behufs Steigerung der Flammenwirkung über den Tiegel eine kleine Esse von feuerfestem Tone setzt. Derartige Vorrichtungen in mehr oder minder komplizierter Form wurden schon öfters vorgeschlagen, ohne jedoch allgemeinere Aufnahme gefunden zu haben. Im hiesigen Laboratorium ist bereits seit vielen Jahren eine von der Kgl. Tonwarenfabrik Muldenhütte bei Freiberg i. S. nach den Angaben Cl. Winklers gefertigte kleine Tonesse im Gebrauch, die sich ausgezeichnet bewährt hat, meines Wissens aber noch nicht beschrieben wurde. Ihre Konstruktion ist ohne weiteres aus Figur 9 ersichtlich. Sie lässt sich auf jedes Drahtdreieck aufsetzen. In vielen Fällen vermag sie in Verbindung mit einem guten Bunsenbrenner die Anwendung einer Gebläseflamme zu ersetzen, besonders wenn es sich darum handelt, grössere Substanzmengen auf hohe Temperaturen zu erhitzen, wie zum Beispiel beim Aufschliessen von Silikaten. Aber auch die Wirkung der Gebläseflamme kann durch diesen einfachen Apparat bedeutend gesteigert werden, und zwar, wie vergleichende Messungen mit einem Le Chatelier'schen Pyrometer ergaben, bei geeigneter Regulierung von Gas- und Luftzufuhr um 200°.

Fig. 9.



Am beliebtesten scheint die Bestimmung des Kalziums als Oxyd zu sein, trotzdem sie durchaus nicht sonderlich bequem ist. Schon die Eigenschaften des Kalziumoxyds lassen es als nicht sehr geeignet für eine Wägungsform erscheinen. Dasselbe ist nicht nur ausserordentlich hygroskopisch sondern zieht auch noch mit Begierde Kohlensäure aus der Luft an. Selbst in einem mit Chlorkalzium beschickten Exsikkator findet eine allmähliche Gewichtszunahme statt, die bei längerem Stehen mehrere Milligramme betragen kann; man muss daher den Tiegel über konzentrierter Schwefelsäure erkalten lassen. Während der bedeckte Tiegel auf der Wagschale steht, nimmt er gleichfalls an Gewicht zu, wenn auch diese Gewichtszunahme sehr gering ist. Es

st daher notwendig, das Gewicht schon ziemlich genau zu kennen, so lass man die Gewichtsstücke auf die Wagschale legen kann, bevor nan den Tiegel aus dem Exsikkator nimmt, und dann nur noch kleine)ifferenzen mit dem Reiter auszugleichen hat Die Hauptschwierigkeit iegt aber in der Überführung des Kalziumkarbonates in Oxyd, die ıach bei sehr starkem Glühen nur langsam von statten geht. Diese ichwierigkeit ist nun nicht etwa bedingt durch eine besonders hohe 'ersetzungstemperatur des Kalziumkarbonates; denn schon bei 812°, iner Temperatur, die man im Platintiegel mit Leichtigkeit durch die 'lamme eines einfachen Bunsenbrenners erhält, erreicht der Dissoziaionsdruck der Verbindung Atmosphärendruck. Nach einer unlängst eröffentlichten Arbeit von Otto Brill[1]) liegt dieser Punkt bei 825°. ʼs ist nun eine bekannte Tatsache, dass man Kalziumkarbonat in einer Kohlensäure-Atmosphäre nicht brennen kann. Da aber die Kohlensäure ıus dem bedeckten Tiegel nur langsam herausdiffundiert, so entspricht lie Menge des unzersetzten Karbonates dem Teildrucke der Kohlensäure des in dem Tiegel befindlichen Gasgemisches. Glüht man aber n unbedecktem Tiegel, so ist es infolge des Kohlensäuregehaltes der 'lammengase überhaupt nicht möglich, das Karbonat vollständig in)xyd überzuführen. Ja es kann sogar, wenn die Temperatur nicht beleutend über 800° liegt, eine Rückbildung von Karbonat erfolgen. So nahmen zum Beispiel 0,1724 *g* CaO bei $^1/_4$-stündigem Glühen in ınbedecktem Platintiegel über der Flamme eines guten Bunsenrenners um 5,3 *mg* zu, also über 3 $^0/_0$. Man muss daher bei belecktem Tiegel glühen und nur vorübergehend von Zeit zu Zeit den Deckel lüften.

Es war nun anzunehmen, dass die Umwandlung des Karbonates n Oxyd wesentlich erleichtert werde, wenn man die gebildete Kohlensäure ständig entfernt, das Glühen also in einem Strome kohlensäurefreier Luft vornimmt. Tatsächlich erreicht man beim Glühen des Kalziumkarbonats über einem Bunsenbrenner in einem mit durchlochtem Porzellandeckel bedeckten Platintiegel unter Einleiten von Luft aus einem Gasometer in wesentlich kürzerer Zeit Gewichtskonstanz als ohne diese Mafsregel über dem Gebläse. Auch bei weiterem Glühen über dem Gebläse nimmt dann das Gewicht nicht mehr ab bis ıuf die geringe Gewichtsabnahme, die der Tiegel immer über

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chem. 45, 273 (1905).

der Gebläseflamme erleidet. Das Eintreten der Gewichtskonstanz bei Wiederholung der Glühoperation ist das einzige Kriterium für vollständige Zersetzung des Karbonates. Eine nachträgliche Prüfung des Oxyds auf Karbonat mit Säure gibt auch keine vollständige Sicherheit, da bei Gegenwart grösserer Mengen von Kalziumoxyd so kleine Mengen von Kohlensäure nur schwierig nachzuweisen sind, ganz abgesehen davon, dass, wenn die Prüfung positiv ausfällt, die ganze Mühe umsonst war, und eine Überführung in das Sulfat doch notwendig wird. Eine weitere Komplikation der Oxydmethode liegt darin, dass es unbedingt erforderlich ist, nach beendigter Operation die Gewichtsabnahme des sorgfältig gereinigten Tiegels festzustellen. Derartige nachträgliche Korrekturen haben aber immer etwas Missliches und können nicht dazu beitragen, das Gefühl der Sicherheit bei dem Analytiker zu erhöhen.

Von allen diesen Mängeln ist die Karbonatmethode frei. Schon infolge seiner völligen Luftbeständigkeit eignet sich das Kalziumkarbonat besser als Wägungsform wie das Oxyd. Die Zersetzung des Kalziumoxalats erfolgt sehr leicht, und schon nach geringer Übung wird durch einmaliges Erhitzen des Niederschlages auf eben sichtbare dunkle Rotglut während $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde vollständige Überführung in das Karbonat erreicht. Ein zweites, kürzeres Erhitzen behufs Prüfung ist natürlich immer empfehlenswert. Die einzige Fehlerquelle liegt in der Möglichkeit der Bildung von Kalziumoxyd infolge zu starken Erhitzens. Wenn man die Vorschrift liest, welche R. Fresenius in seinem Lehrbuche der quantitativen Analyse für die Überführung des Oxalats in Karbonat gibt, so könnte man glauben, dass diese Manipulation grössere Anforderungen an die Geschicklickeit und Geduld des Analytikers stellt. Fresenius erhitzt mit fächelnder Flamme, weil die spitze Flamme des Bunsenbrenners gerade bei mäfsigen Temperaturen den Boden des Tiegels in sehr ungleichmäfsiger Weise erhitzt, so dass in der Mitte bereits Bildung von Oxyd eintreten kann, während an den Rändern noch unzersetztes Oxalat vorhanden ist. Dies wird vollständig vermieden, auch ohne dass man die Flamme bewegt, wenn man sich eines Brenners bedient, der eine Flamme mit breiter Basis gibt, zum Beispiel des Maste'schen Brenners, und diese soweit reduziert, dass zwei konzentrische Flammenringe von $^1/_2$—1 *cm* Höhe entstehen. Durch höher oder tiefer Stellen des Tiegels, der dabei durchaus gleichmäfsig erhitzt wird, lässt sich die Temperatur in demselben sehr genau regulieren.

Beim Einäschern des Filters ist aber die Bildung sehr kleiner Mengen von Kalziumoxyd kaum zu vermeiden. Ich verfahre daher in der Weise, dass ich die Hauptmenge des Niederschlages möglichst vollständig auf ein Uhrgläschen bringe, das Filter über dem Platintiegel völlig einäschere und die Asche im Tiegel mit 1—2 Tropfen einer konzentrierten Ammoniumkarbonatlösung durchfeuchte. Die minimale Wassermenge wird durch vorsichtiges Erhitzen mit einem ganz kleinen Flämmchen verdampft. Wem dies zu gefährlich erscheint, der kann natürlich auch den Tiegel einige Augenblicke auf ein warmes Sand- oder Wasserbad stellen. Dann fügt man die Hauptmenge des Niederschlags hinzu und erhitzt zunächst zur Austreibung des Wassers über der reduzierten Flamme eines Maste-Brenners (auch andere Konstruktionen sind natürlich verwendbar, wenn sie den gewünschten Zweck erreichen lassen) ganz schwach, etwa 10 Minuten lang. Dann steigert man durch Senken des Tiegels die Temperatur, bis beim Hineinsehen von oben der Boden ganz schwach zu glühen beginnt. Nach $^1/_4$-stündigem Glühen, bei grösseren Substanzmengen auch etwas länger, lässt man erkalten und wägt. Wiederholt man die Operation, so wird man fast immer sofort konstantes Gewicht erhalten. Auch wenn man das Erhitzen dann noch eine Stunde in der beschriebenen Weise fortsetzt, ändert sich das Gewicht des Tiegelinhalts nicht im geringsten. Dieser zeigte bei der Prüfung mit Kurkuma niemals alkalische Reaktion und nahm auch nicht an Gewicht zu, wenn man trotzdem in der üblichen Weise ihn mit Ammoniumkarbonat behandelte. Die so erhaltenen Resultate stimmten immer vorzüglich mit den nach der Sulfatmethode erhaltenen überein. Wenn Erdmann und Marchand[1]) sowie H. Rose[2]) angeben, dass Kalziumkarbonat schon bei 400° Spuren von Kohlensäure abgebe, so kann es sich nur um Mengen handeln, die innerhalb der Grenzen der Wägegenauigkeit liegen. Das Gleiche gilt von den Spuren Kohlenstoff, der sich manchmal ausscheidet und dem Kalziumkarbonat einen Stich in's Graue verleiht. Löst man dasselbe in Salzsäure, so zeigt die Flüssigkeit nur eine ganz schwach graue Opalescenz; aber auch bei längerem Stehen bildet sich kein Niederschlag von Kohlenstoff.

Führt man die Zersetzung des Kalziumoxalates im Kohlensäurestrome aus, so kann aus den angeführten Gründen die Temperatur

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 31, 257; 50, 237.
[2]) Poggendorff's Annalen 86, 105.

ganz wesentlich gesteigert werden, ohne dass Bildung von Kalziumoxyd eintritt. Selbst nach $^1/_2$-stündigem Erhitzen auf mittlere Rotglut zeigt das Karbonat keine alkalische Reaktion. Debray[1]) gibt sogar an, dass Kalkspat Glanz und optische Eigenschaften noch bei 1040° unverändert beibehält, falls er sich in einer Kohlensäure-Atmosphäre von 760 *mm* Druck befindet, während nach Herzfeld[2]) Marmor in einem Kohlensäurestrome bei 1030° in einer Stunde vollständig zersetzt wurde, bei 900° jedoch unverändert blieb. Amorphes, fein verteiltes Kalziumkarbonat, wie man es durch Zersetzung des Oxalats erhält, wird vermutlich noch leichter angegriffen. Denn erhitzt man dasselbe im Kohlensäurestrome mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners, so findet nach kurzem Glühen bereits eine beträchtliche Zersetzung statt. Es steht dies nicht im Widerspruche mit den Beobachtungen von Herzfeld; denn wenn auch die Hauptmenge des Niederschlags, wie Messungen ergaben, keine wesentlich höhere Temperatur annimmt als 900°, so ist diese bei den direkt mit dem glühenden Platin in Berührung befindlichen Teilchen sicher bedeutend höher. Zwar findet beim Sinken der Temperatur wieder eine Rückbildung von Karbonat aus dem Oxyde statt, und zwar um so vollständiger, je langsamer die Abkühlung vor sich geht, da die Verbindungstemperatur ebenfalls bei Rotglut liegt; doch ist diese unsicher, und erst nach wiederholtem Glühen nimmt der Tiegelinhalt wieder sein ursprüngliches Gewicht an. Erhitzt man von vorn herein nur auf mäfsige Rotglut, so ist man ganz sicher, dass das Kalziumkarbonat frei von Oxyd ist. Doch ist es auch in diesem Falle vorzuziehen, den grössten Teil des Oxalats vorher durch Erhitzen bei Luftzutritt unter Rotglut zu zersetzen und dann erst die Temperatur unter Anwendung eines Kohlensäurestromes auf Rotglut zu steigern. Eine Wiederholung der Operation nach dem Wägen ist dann nicht erforderlich. Gewährt dieser Kunstgriff dem Anfänger auch eine erheblich grössere Sicherheit, so ist er für den nur einigermafsen geübten Analytiker doch durchaus entbehrlich.

Eine sehr geeignete Wägungsform für Kalzium ist das Kalziumfluorid, das, gewöhnlich nur zur Fluorbestimmung dienend, für die Bestimmung des Kalziums meines Wissens noch nicht vorgeschlagen wurde. Eine Abscheidung des Kalziums als Fluorid kann natürlich nicht in Frage kommen; es handelt sich vielmehr um eine

[1]) Comptes rendus **64**, 603.

[2]) Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie 1897, S. 820.

Überführung des Oxalats in das Fluorid durch Abdampfen mit Fluorwasserstoffsäure. Der Überschuss der Säure lässt sich viel leichter und bequemer entfernen wie ein solcher an Schwefelsäure. Das Kalziumfluorid zeigt keinerlei Neigung, Säure in Form eines sauren Salzes zurückzuhalten. Es ist ferner bei Rotglut völlig beständig und nicht hygroskopisch. W. Hempel[1]) gibt zwar an, dass 1,495 *g* Kalziumfluorid bei 15 Minuten langem Erhitzen auf 1000° 19 *mg*, bei Rotglut 0,5 *mg* an Gewicht verloren. Ferdinand Seemann[2]) konnte beim Glühen von 1,4251 *g* CaF_2 im Platintiegel über dem Teclubrenner, also bei einer Temperatur, die kaum unter 1000° lag, in einer Stunde nur eine Gewichtsabnahme von 0,8 *mg* konstatieren. Treadwell und Koch[3]) beobachteten, als sie 0,1289 *g* Kalziumfluorid im Platintiegel mit der mittleren Flamme eines guten Bunsenbrenners glühten, gar keine Gewichtsabnahme, bei Anwendung eines Teclubrenners in 10 Minuten 0,2 *mg*, in 30 Minuten 0,9 *mg* Gewichtsverlust. Sie schliessen daraus, dass Kalziumfluroid unbedenklich mit dem Bunsenbrenner kürzere Zeit geglüht werden könne. Auch ich konnte unter diesen Umständen niemals eine Gewichtsabnahme des Kalziumfluorids konstatieren.

Behufs Überführung des Kalziumoxalats in Fluorid verfährt man genau wie bei der Bestimmung als Sulfat. Nach Verdampfen der kleinen Flüssigkeitsmenge kann man den Tiegel direkt zum Glühen erhitzen. Es genügt, etwa 5 Minuten lang mit voller Flamme des Bunsenbrenners zu glühen. Eine Wiederholung der Operation nach dem Wägen ist nicht erforderlich. Die Resultate stimmen sowohl unter sich wie auch mit den nach der Sulfat- oder Karbonatmethode erhaltenen Werten sehr gut überein. Von allen Methoden stellt sie die geringsten Anforderungen an die Geschicklichkeit und Übung des Analytikers; auch erfordert ihre Ausführung den geringsten Zeitaufwand.

Ich habe eine Reihe vergleichender Bestimmungen nach den verschiedenen Methoden ausgeführt, wobei als Ausgangsmaterial Kalziumoxalat diente, da es sich ja nur um die Ermittelung der geeignetsten Wägungsform handelte. Dasselbe war erhalten durch Auflösen reinsten, isländischen Doppelspates in Salzsäure und Fällen der verdünnten Lösung mit Oxalsäure und Ammoniak unter den bei der quantitativen Bestimmung üblichen Vorsichtsmafsregeln. Der ausgewaschene Niederschlag

[1]) Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1900.
[2]) Diese Zeitschrift 44, 343.
[3]) Diese Zeitschrift 48, 469.

wurde bei 110° getrocknet, enthielt dann aber stets etwas weniger als die aus der Formel $CaC_2O_4 . H_2O$ berechnete Menge von 38,39 Prozent Kalziumoxyd. Bei den Versuchen gelangte zwar stets das gleiche Präparat, aber in 3 verschiedenen Portionen getrocknet, zur Anwendung. Da die getrocknete Substanz nicht immer ganz konstante Zusammensetzung besass, so können nur die Resultate, die mit Material von ein und derselben Trocknung erhalten wurden, mit einander verglichen werden. Es sind dies in nachstehender Tabelle die Versuche 1 und 2, 3 und 5, sowie 6 und 13. Eine abgewogene Menge Oxalat wurde zuerst in das Karbonat, dann in das Oxyd und schliesslich in das Sulfat oder Fluorid übergeführt. Da alle zusammengehörigen Bestimmungen in ein und demselben Gefässe ausgeführt wurden, sind die Vergleichswerte sehr zuverlässig. Das Kalziumfluorid auch noch in Sulfat überzuführen und so alle 4 Methoden zu kombinieren, erwies sich nicht als ausführbar, weil ersteres nach dem Glühen kleine, harte Stückchen bildet, die sich ohne vorhergehende Zerkleinerung durch Abrauchen mit Schwefelsäure nicht vollständig in das Sulfat umwandeln lassen. Am Schlusse wurde der Tiegel stets zurückgewogen und die Gewichtsabnahme, die bei Anwendung des Gebläses 0,5—1 *mg* betrug, in Anrechnung gebracht.

No.	Kalzium-oxalat, angewendet	Gefunden Kalziumoxyd in Prozenten			
		direkt gewogen	berechnet aus $CaCO_3$	berechnet aus $CaSO_4$	berechnet aus CaF_2
1.	0,4166	38,38	38,05	37.99	—
2.	0,4257	38,74	38,08	—	—
3.	0,6831	38,71	38,25	38,24	—
4.	0,3051	38,94	38,19	—	38,15
5.	0.6747	38,57	38,13	—	38,13
6.	0,6866	38,64	38,22	38,22	—
7.	0,3698	—	38,23	38,19	--
8.	0,1062	38,79	—	—	—
9.	0,4478	38,50	—	—	38,06
10.	0,5416	38,76	38,18	—	38.21
11.	0,3415	38,54	38,20	38,20	—
12.	0,6402	38,64	38,18	—	38,23
13.	0,3957	38,82	38,26	38,13	—

Betrachtet man die nach der Sulfatmethode erhaltenen Werte als mafsgebend, so ergibt sich aus diesen Versuchen, dass man nach der Oxydmethode meist etwas zu hohe Resultate erhält, besonders, wenn man, wie im vorliegenden Falle, stets die Korrektur für den Gewichtsverlust des Platintiegels anbringt. Ich möchte nochmals betonen, dass ich nicht bestreite, dass man auch nach der Oxydmethode zuverlässige Werte erhalten kann. Glüht man aber nur, bis die Gewichtsabnahme nach zwei auf einander folgenden Wägungen wenige zehntel Milligramme beträgt, so erhält man Resultate, die im Allgemeinen etwas zu hoch sind. aber auch unter einander bei weitem nicht die gute Übereinstimmung zeigen wie die nach den anderen Methoden erhaltenen. Ich halte die Methode daher für die unsicherste. Da sie ausserdem auch noch weitaus am meisten Zeit beansprucht, ist sie am wenigsten zu empfehlen. Die drei anderen Methoden liefern gleich gute und mit einander übereinstimmende Werte. Welche derselben den Vorzug verdient, lässt sich kaum entscheiden und ist für den geübten Analytiker lediglich Sache des persönlichen Geschmackes. Der Anfänger wird vielleicht mit der Fluoridmethode am schnellsten zu guten Resultaten kommen. Für Unterrichtszwecke empfiehlt es sich, das Kalzium zuerst als Karbonat zur Wägung zu bringen und dies zur Kontrolle in das Sulfat oder Fluorid überführen zu lassen.

Freiberg i. S., Juli 1905. Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Quantitative Bestimmung von Silber und Gold.

Von

Dr. Carl Goldschmidt.

Silber fällt metallisch quantitativ aus, wenn man die Silberlösungen mit Kobaltblech kocht, und lässt sich als ein schwarzes Pulver zur Wägung bringen. Gold fällt aus seinen Lösungen quantitativ aus, wenn man Nickelblech in siedende Goldsalzlösungen taucht, und kann als braunes Pulver bestimmt werden.

Von Interesse ist, dass Nickel und Kobalt als Katalysatoren für Gold und Silber dienen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung.

Von

W. Kelhofer.

(Vorstand der chem. Abteilung der schweiz. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil.)

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung pflegen wir von jeher[1]), das in üblicher Weise mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschene Kupferoxydul nach dem Trocknen während $^1/_4$ Stunde im Wassertrockenschrank direkt zu wägen und nach Multiplikation mit 0,888 die dem Kupfer entsprechende Menge an Invertzucker aus der von Wein[2]) aufgestellten Tabelle herauszulesen. Statt nun diese umständliche Umrechnung des gefundenen Kupferoxyduls in die entsprechende Menge Kupfer jedesmal vorzunehmen, habe ich eine Tabelle entworfen, in der sowohl die Kupferoxydul- (I. Kolumne) als auch die äquivalenten Kupfermengen (II. Kolumne) nebst den zugehörigen Zuckergehalten (III. Kolumne) aufgeführt sind. Ich glaube denjenigen Analytikern, die sich viel mit Zuckerbestimmungen beschäftigen, einen Dienst zu erweisen, wenn ich die genannte Tabelle im folgenden veröffentliche, wobei ich noch bemerke, dass es mir angezeigt erschien, nicht das Kupfer, sondern das jetzt tatsächlich zur Wägung gelangende Kupferoxydul in ganzen Zahlen (Milligrammen) auszudrücken, wodurch die Benutzung der Tabelle ohne Zweifel erleichtert und zeitgewinnender gestaltet wird.

---

[1]) Siehe auch G. Ambühl: Bestimmung des Zuckers im Wein. Chemiker-Zeitung 1897, No. 16; diese Zeitschrift **36**, 531.

[2]) Siehe K. Windisch: Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Seite 344.

Tabelle zur Ermittelung des Invertzuckers aus dem gewogenen Kupferoxydul.

Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker
10	8,9	4,6	48	42,6	22,1	86	76,4	39,7	124	110,1	57,5
11	9,8	5,1	49	43,5	22,5	87	77,3	40,2	125	111,0	58,0
12	10,7	5,6	50	44,4	23,0	88	78,1	40,6	126	111,9	58,5
13	11,5	6,0	51	45,3	23,5	89	79,0	41,1	127	112,8	59,0
14	12,4	6,4	52	46,2	23,9	90	79,9	41,6	128	113,7	59,4
15	13,3	6,9	53	47,1	24,4	91	80,8	42,0	129	114,5	59,9
16	14,2	7,3	54	48,0	24,9	92	81,7	42,5	130	115,4	60,3
17	15,1	7,8	55	48,8	25,3	93	82,6	43,0	131	116,3	60,8
18	16,0	8,3	56	49,7	25,8	94	83,5	43,5	132	117,2	61,3
19	16,9	8,7	57	50,6	26,2	95	84,4	43,9	133	118,1	61,8
20	17,8	9,2	58	51,5	26,7	96	85,2	44,4	134	119,0	62,3
21	18,6	9,6	59	52,4	27,2	97	86,1	44,8	135	119,9	62,7
22	19,5	10,0	60	53,3	27,6	98	87,0	45,3	136	120,8	63,2
23	20,4	10,5	61	54,2	28,1	99	87,9	45,8	137	121,6	63,7
24	21,3	11,0	62	55,1	28,6	100	88,8	46,3	138	122,5	64,1
25	22,2	11,4	63	55,9	29,0	101	89,7	46,7	139	123,4	64,6
26	23,1	11,9	64	56,8	29,5	102	90,6	47,2	140	124,3	65,1
27	24,0	12,4	65	57,7	30,0	103	91,5	47,6	141	125,2	65,6
28	24,9	12,8	66	58,6	30,4	104	92,3	48,0	142	126,1	66,0
29	25,8	13,3	67	59,5	30,9	105	93,2	48,5	143	127,0	66,5
30	26,6	13,7	68	60,4	31,4	106	94,1	49,0	144	127,9	67,0
31	27,5	14,2	69	61,3	31,8	107	95,0	49,5	145	128,8	67,5
32	28,4	14,7	70	62,2	32,3	108	95,9	49,9	146	129,6	67,9
33	29,3	15,1	71	63,0	32,7	109	96,8	50,4	147	130,5	68,4
34	30,2	15,6	72	63,9	33,1	110	97,7	50,9	148	131,4	68,9
35	31,1	16,1	73	64,8	33,6	111	98,6	51,4	149	132,3	69,3
36	32,0	16,5	74	65,7	34,1	112	99,4	51,8	150	133,2	69,8
37	32,9	17,0	75	66,6	34,5	113	100,3	52,3	151	134,1	70,3
38	33,7	17,4	76	67,5	35,0	114	101,2	52,8	152	135,0	70,8
39	34,6	17,9	77	68,4	35,5	115	102,1	53,2	153	135,9	71,2
40	35,5	18,4	78	69,3	35,9	116	103,0	53,7	154	136,8	71,7
41	36,4	18,8	79	70,2	36,4	117	103,9	54,2	155	137,6	72,2
42	37,3	19,3	80	71,0	36,8	118	104,8	54,7	156	138,5	72,7
43	38,2	19,8	81	71,9	37,3	119	105,7	55,2	157	139,4	73,2
44	39,1	20,2	82	72,8	37,8	120	106,6	55,7	158	140,3	73,6
45	40,0	20,7	83	73,7	38,2	121	107,4	56,1	159	141,2	74,1
46	40,8	21,1	84	74,6	38,7	122	108,3	56,5	160	142,1	74,6
47	41,7	21,6	85	75,5	39,2	123	109,2	57,0	161	143,0	75,1

Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker
162	143,9	75,5	203	180,3	95,2	244	216,7	115,7	285	253,1	136.4
163	144,7	76,0	204	181.2	95,7	245	217,6	116,2	286	254.0	136.9
164	145,6	76,5	205	182,0	96,2	246	218,4	116,7	287	254.9	137.4
165	146,5	76,9	206	182,9	96,6	247	219.3	117,2	288	255,7	137.9
166	147,4	77.4	207	183,8	97,1	248	220,2	117,7	289	256,6	138.4
167	148,3	77,9	208	184,7	97,6	249	221,1	118,2	290	257.5	138,9
168	149,2	78,4	209	185,6	98,1	250	222,0	118,7	291	258,4	139,4
169	150,1	78.9	210	186,5	98,6	251	222,9	119,2	292	259,3	140.0
170	151,0	79,4	211	187,4	99,1	252	223,8	119,7	293	260.2	140.5
171	151,8	79,9	212	188,3	99,6	253	224,7	120.2	294	261,1	141.0
172	152,7	80,4	213	189,1	100,1	254	225,6	120,7	295	262,0	141,5
173	153,6	80,9	214	190,0	100,6	255	226,4	121,2	296	262,8	142.0
174	154,5	81,4	215	190,9	101,1	256	227,3	121,7	297	263.7	142,5
175	155,4	81,9	216	191,8	101,6	257	228,2	122,2	298	264,6	143.0
176	156,3	82,4	217	192,7	102,1	258	229,1	122,7	299	265,5	143,5
177	157,2	82,8	218	193,6	102.6	259	230,0	123.2	300	266,4	144.0
178	158,1	83,3	219	194,5	103,1	260	230,9	123.7	301	267.3	144,5
179	159,0	83,8	220	195,4	103,6	261	231,8	124,2	302	268.2	145.0
180	159,8	84,3	221	196,2	104,1	262	232.7	124,7	303	269,1	145,5
181	160,7	84,7	222	197,1	104.6	263	233,5	125.2	304	270.0	146.1
182	161,6	85,2	223	198.0	105,1	264	234,4	125,7	305	270.8	146.6
183	162,5	85,7	224	198,9	105,6	265	235,3	126,2	306	271,7	147,1
184	163,4	86,2	225	199,8	106,1	266	236,2	126,7	307	272,6	147.6
185	164,3	86.6	226	200.7	106.6	267	237,1	127,2	308	273.5	148,1
186	165,2	87,1	227	201.6	107,1	268	238,0	127,8	309	274,4	148,6
187	166,1	87,6	228	202,5	107,6	269	238,9	128,3	310	275,3	149.1
188	166.9	88,1	229	203.4	108,1	270	239,8	128.8	311	276,2	149.6
189	167,8	88,5	230	204.2	108,6	271	240,6	129,3	312	277.1	150.1
190	168,7	89.0	231	205.1	109.1	272	241.5	129,8	313	277,9	150.6
191	169,6	89,5	232	206.0	109.6	273	242,4	130,3	314	278,8	151.2
192	170,5	90,0	233	206,9	110,1	274	243,3	130,8	315	279,7	151.7
193	171,4	90.4	234	207,8	110,6	275	244.2	131.3	316	280,6	152,3
194	172,3	90,9	235	208,7	111,1	276	245,1	131.8	317	281,5	152.8
195	173,2	91,4	236	209,6	111,6	277	246.0	132.3	318	282,4	153.3
196	174,0	91.9	237	210,5	112,1	278	246,9	132,8	319	283,3	153.9
197	174.9	92,3	238	211,3	112,6	279	247,8	133,3	320	284,2	154.4
198	175,8	92,8	239	212,2	113,1	280	248,6	133.8	321	285,0	154.9
199	176,7	93,3	240	213.1	113,6	281	249,5	134,4	322	285,9	155,4
200	177,6	93,8	241	214.0	114,2	282	250,4	134,9	323	286,8	155,9
201	178,5	94,2	242	214.9	114,7	283	251,3	135,4	324	287,7	156,5
202	179,4	94,7	243	215,8	115,2	284	252,2	135.9	325	288,6	157.0

Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker	Cu_2O	Cu	Zucker
326	289.5	157,5	366	325,0	178,6	406	360,5	200,1	446	396,0	222,4
327	290,4	158,0	367	325,9	179,1	407	361.4	200,7	447	396,9	223,0
328	291,3	158,6	368	326,8	179,6	408	362,3	201,2	448	397,8	223,6
329	292,2	159,1	369	327,7	180,2	409	363,2	201,8	449	398,7	224,1
330	293,0	159,6	370	328,6	180,7	410	364,1	202,4	450	399.6	224,7
331	293,9	160,1	371	329,4	181,2	411	365,0	203.0	451	400,5	225,3
332	294.8	160.7	372	330,3	181,8	412	365,9	203,5	452	401,4	226,0
333	295,7	161.2	373	331,2	182,3	413	366 7	204,1	453	402.3	226,6
334	296,6	161,8	374	332,1	182,9	414	367.6	204,6	454	403,2	227,2
335	297.5	162,3	375	333.0	183,5	415	368.5	205,2	455	404,0	227,8
336	298.4	162,8	376	333.9	184,0	416	369,4	205,7	456	404,9	228,4
337	299,3	163,4	377	334.8	184,5	417	370.3	206,3	457	405.8	229,1
338	300,1	163,9	378	335,7	185.1	418	371,2	206,8	458	406.7	229,8
339	301,0	164,4	379	336,6	185,6	419	372,1	207,4	459	407,6	230,4
340	301,9	165,0	380	337,4	186,1	420	373.0	208,0	460	408,5	231,0
341	302,8	165,5	381	338.3	186,7	421	373,8	208.5	461	409,4	231,7
342	303.7	166,0	382	339.2	187,2	422	374,7	209,1	462	410,3	232,3
343	304.6	166.5	383	340,1	187,9	423	375,6	209,6	463	411.1	232,9
344	305,5	167,0	384	341,0	188,4	424	376,5	210,2	464	412,0	233,5
345	306,4	167.5	385	341,9	188,9	425	377,4	210,7	465	412,9	234,2
346	307,2	168.0	386	342,8	189,4	426	378.3	211.3	466	413,8	234,8
347	308,1	168.6	387	343.7	190,0	427	379,2	211,9	467	414,7	235,5
348	309,0	169.1	388	344,5	190,5	428	380,1	212,5	468	415,6	236,1
349	309,9	169.6	389	345,4	191,0	429	381,0	213,0	469	416,5	236,7
350	310.8	170,1	390	346,3	191,6	430	381,8	213,6	470	417.4	237,4
351	311,7	170,6	391	347,2	192.1	431	382.7	214,1	471	418,2	238,0
352	312,6	171,2	392	348,1	192,6	432	383,6	214.7	472	419,1	238,6
353	313,5	171.7	393	349,0	193,2	433	384,5	215,2	473	420.0	239,2
354	314,4	172,3	394	349.9	193,7	434	385,4	215,8	474	420.9	239,9
355	315,2	172,8	395	350,8	194,2	435	386,3	216,3	475	421.8	240,5
356	316,1	173,3	396	351.6	194,8	436	387.2	216,9	476	422.7	241,1
357	317.0	173,9	397	352,5	195.3	437	388,1	217.4	477	423,6	241,7
358	317,9	174.4	398	353,4	195.8	438	388,9	218,0	478	424.5	242,3
359	318,8	174,9	399	354,3	196,4	439	389,8	218,5	479	425,4	242,9
360	319,7	175,4	400	355,2	196,9	440	390,7	219,1	480	426,2	243,5
361	320,6	176,0	401	356,1	197,4	441	391,6	219,6	481	427,1	244,2
362	321.5	176.5	402	357,0	198,0	442	392,5	220,2	482	428.0	244,9
363	322,3	177,0	403	357,9	198,5	443	393,4	220,8	483	428,9	245,5
364	323.2	177,5	404	358,8	199.0	444	394,3	221,3	484	429,8	246.2
365	324,1	178,0	405	359,6	199,6	445	395,2	221,9	485	430,7	246,9

Zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des Städtischen Friedrichs-Polytechnikums zu Cöthen.)

Von

Werner Daitz.

Die Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe hat schon viele Chemiker beschäftigt. Immer wieder tauchen Versuche auf, den üblichen Trennungsgang zu vereinfachen und zu präzisieren. So erschien auch in dieser Zeitschrift eine Abhandlung: »Über eine Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe speziell bei Gegenwart von Nickel und Kobalt« von H. Boetticher.[1]) Mit dieser Methode bezweckt Boetticher hauptsächlich eine Umgehung der ungenau arbeitenden Trennung von Schwefelnickel und Schwefelkobalt von den übrigen Metallen dieser Gruppe mittels verdünnter, kalter Salzsäure. Und da sich in der Tat nicht leugnen lässt, dass in dieser Hinsicht das bisher übliche Verfahren verbesserungsfähig ist, so wurde die oben angegebene Methode im hiesigen Laboratorium auf ihre praktische Verwendbarkeit hin geprüft. Das Resultat dieser Untersuchung sei hier kurz wiedergegeben. Zugleich muss aber bemerkt werden, dass es nur dann möglich ist, sich ein klares Bild derselben zu machen, wenn man das übersichtliche Schema, welches Boetticher seiner Publikation beigefügt hat, zu Rate zieht. Es sei darum nochmals auf die betreffende Originalabhandlung selbst verwiesen.

Nach eingehenden Vorproben wurde bei den zahlreich angestellten Versuchen mit Halbnormallösungen von Nickelsulfat, Kobaltsulfat, Eisenchlorid, Chromalaun, Kalialaun, Mangansulfat und Zinksulfat gearbeitet, und zwar wurden bei den verschiedenen Versuchen je 5 *cc*, 3 *cc* und 2 *cc* der Lösungen verwandt.

Die erste Trennung, um die es sich handelt, die des Nickels, Kobalts, Mangans und Eisens von Aluminium, Zink und Chrom durch Behandeln mit überschüssiger Natronlauge und einigen Tropfen Bromwasser, arbeitet nicht mit genügender Schärfe. Zu wiederholten Malen fanden sich ziemlich grosse Quantitäten von Nickel, weniger von Kobalt, im Filtrat, bestehend aus: $Al(ONa)_3$, $Zn(ONa)_2$ und Na_2CrO_4. Ihre Anwesenheit wurde dadurch festgestellt, dass man das Aluminium durch Kochen mit Chlorammonium als Aluminiumoxydhydrat ausfällte, das Filtrat

1) Diese Zeitschrift **48**, 99.

mit Essigsäure ansäuerte und Schwefelwasserstoff einleitete. Neben dem weissen Schwefelzink fanden sich kleine Mengen von Schwefelnickel.

Der Niederschlag, enthaltend Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan als Hydroxyde, wurde vorschriftsmäfsig in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, möglichst weit eingedampft, mit wenig Wasser in ein Kölbchen gespült, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und kräftig durchgeschüttelt, nach Zusatz von 2—3 *cc* Wasserstoffsuperoxyd bis zum Sieden erhitzt, sogleich filtriert und der Niederschlag ausgewaschen. In letzterem sollten nur Mangan und Eisen als Hydroxyde, und im Filtrate Nickel und Kobalt als komplexe Salze vorhanden sein. Faktisch blieben jedoch ganz erhebliche Mengen Nickel und Kobalt im Niederschlage von Mangan und Eisen zurück, und zwar in weit höherem Mafse als bei dem üblichen Trennungsverfahren mittels verdünnter, kalter Salzsäure, wie ganz besonders durch nachfolgenden Versuch gezeigt wurde. Der Rückstand, der wie vorhin gesagt, ausschliesslich Mangan und Eisen enthalten sollte, wurde durch Königswasser in Lösung gebracht, möglichst weit eingedampft, mit Ammoniak alkalisch gemacht, nötigenfalls mit etwas Chlorammonium versetzt und alsdann mit Schwefelammonium ausgefällt. Den so erhaltenen Niederschlag behandelte man mit verdünnter, kalter Salzsäure und filtrierte abermals. Es blieb ein beträchtlicher Rückstand, aus dem nach Lösen in Königswasser, verhältnismäfsig grosse Mengen Nickel, weniger Kobalt, ausgefällt und durch geeignete Identitätsreaktionen als solche unzweifelhaft festgestellt wurden. Dieser relativ grosse Rückstand von Nickel und Kobalt zeigt also, um wie viel die Salzsäure-Trennung besser arbeitet als die von Boetticher angegebene Methode.

Desgleichen fanden sich umgekehrt im Filtrate, in dem nur Nickel und Kobalt anwesend sein sollten, ziemlich grosse Quantitäten von Mangan und Eisen. Der Nachweis wurde folgendermafsen geführt. Das Filtrat wurde eingedampft, mit Wasser, respektive etwas Salzsäure aufgenommen, mit kohlensaurem Natron abgestumpft, wieder mit Essigsäure angesäuert, mit Natriumazetat versetzt und gekocht. Eisen fiel als basisches Azetat aus. Das Filtrat rauchte man mit Schwefelsäure ab, um die Chloride in Sulfate überzuführen; sodann nahm man eine Probe der durch Kobalt und Nickel stark gefärbten Lösung, gab Salpetersäure hinzu und verdünnte so lange, bis dieselbe fast farblos war. Bei Verwendung der Volhard'schen Reaktion trat alsdann eine intensiv rotviolette Färbung auf, welche die Gegenwart von MnO_4'-Ionen anzeigte.

Der Nachweis des Mangans gelang auch noch auf anderem Wege. Das Filtrat vom basischen Eisenazetat wurde durch nochmaligen Zusatz von Essigsäure stark sauer gemacht und alsdann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nickel und Kobalt fielen als Schwefelmetalle aus. Das Filtrat machte man nun mit Ammoniak alkalisch, eventuell fügte man noch etwas Schwefelammonium und Chlorammonium hinzu, und das Mangan schied sich als fleischfarbenes, respektive grünes Schwefelmangan ab. Waren die gelösten Mengen Mangan etwas geringer, so fiel erst nach längerem Stehen in Folge der Oxydation durch den Luftsauerstoff braunes Manganhydroxyd aus, das in Salpetersäure gelöst und mit Bleisuperoxyd nach Volhard in MnO_4'-Ionen übergeführt wurde.

Meistenteils überwog das Mangan gegenüber dem Eisen.

Das Verfahren von Boetticher bedeutet gegenüber den sonst üblichen Trennungsmethoden nach unseren Erfahrungen keinen Gewinn an Zeit. Auch in theoretischer Hinsicht wäre noch zu bemerken, dass es gerade für den Anfänger, und für solche hat Boetticher ja hauptsächlich seine Methode bestimmt, aus pädagogischen Gründen wünschenswert ist, dass er nach einem Verfahren arbeitet, welches ihm eine leichte Übersicht über die einzelnen Untergruppen der Schwefelammoniumgruppe gestattet. Erst nach Berücksichtigung dieser natürlichen Einteilung soll er an die Trennung jeder einzelnen Untergruppe und an die Identitätsreaktionen der Metalle schreiten. Diese Bedingung ist ja bei dem vielfach üblichen Trennungsverfahren [1]) in vollem Maſse erfüllt. Zunächst wird die Gruppe Nickel und Kobalt isoliert, sodann nach Oxydation des Eisens die des Aluminiums, Chroms, Eisens und endlich diejenige des Mangans und Zinks. Zugleich wird hierdurch eine scharfe Sonderung der zweiwertigen Metalle dieser Gruppe von den dreiwertigen erzielt, die auch nicht zu unterschätzen ist.

Im Übrigen lässt sich auch die Salzsäure-Trennung in bezug auf Nickel und Kobalt etwas verbessern. Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dass die Löslichkeit von Schwefelnickel und Schwefelkobalt minder gross ist, wenn man, anstatt die Doppelnormalsäure zu verdünnen, wie es vielfach in den Laboratorien geschieht, von vorn herein nur mit Normalsäure arbeitet und dieselbe auch nicht länger als höchstens 3—4 Minuten einwirken lässt. Ferner ist streng darauf zu achten, dass nicht zu viel überschüssige Säure hinzugefügt wird. In der

[1]) Vergl. Dupré, Leitfaden der qualitativen Analyse, 1904, S. 16.

Regel wird dann bei Gegenwart gleich grosser Mengen Nickel und Kobalt mehr Nickel als Kobalt in Lösung gehen. Es spielen jedoch auch hier die relativen Mengenverhältnisse von Nickel und Kobalt eine Rolle. Und wiederum modifiziert die Stärke der Säuren die Löslichkeit von Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Zum Beispiel ging bei gleichen Mengen Schwefelnickel und Schwefelkobalt und Abwesenheit aller andern Metalle, unter Einwirkung (15 Minuten) von Normalsäure (5 *cc*) mehr Nickel als Kobalt in Lösung. Umgekehrt ging mehr Kobalt in Lösung, wenn man Schwefelnickel und Schwefelkobalt unter den gleichen Bedingungen mit Halbnormalsäure behandelte. Die Gegenwart der übrigen Metalle des Schwefelammonium-Niederschlages und die dadurch bedingte Modifikation der Löslichkeitsverhältnisse von Schwefelnickel und Schwefelkobalt ist innerhalb ziemlich weiter Grenzen von keiner Bedeutung für den qualitativen Trennungsgang.

Ein Vorzug der Methode von Boetticher besteht ohne Zweifel darin, dass bei Anwesenheit von Phosphorsäure und alkalischen Erden die Arbeitsweise nicht die geringste Änderung erleidet. Die Schwefelammoniumgruppe einschliesslich Anhang (respektive die Gesamtschwefelammoniumgruppe) gestaltet sich für den Anfänger schwierig. Wird ja doch in der Regel zuerst der reine Schwefelammoniumniederschlag (ohne Phosphorsäure und alkalische Erden) durchgesprochen, während eine Einschliessung der letzteren in den Trennungsgang nach dem üblichen Verfahren naturgemäfs eine Modifikation desselben nach sich ziehen muss.

Über die Anwendung von Diphenylkarbohydrazid als Indikator bei der Eisentitration nach der Bichromatmethode.

Von

L. Brandt.

(Vorläufige Mitteilung.)

Für die mafsanalytische Bestimmung des Eisens wird gegenwärtig fast allgemein die Permanganatmethode benutzt; die Bichromatmethode ist durch erstere fast ganz verdrängt worden, eine sehr erklärliche Erscheinung, weil bei dieser Methode das Ende der Reaktion durch Tüpfelproben ermittelt werden muss, während die Permanganatlösung den Endpunkt durch ihre Färbung selbst anzeigt. Das Tüpfeln aber ist stets mit Zeitverlusten verbunden, gibt leicht zum Übertitrieren Ver-

anlassung und kann daher immer nur als Notbehelf gelten. Andererseits aber besitzt die Bichromatmethode doch auch schätzbare Vorzüge; es sei an die grosse Beständigkeit der Lösung und an die Unempfindlichkeit derselben gegen die in manchen Erzen und Hüttenprodukten enthaltenen organischen Substanzen erinnert, welche bei Anwendung der Permanganatmethode erst vorher durch Glühen zerstört werden müssen. Diese Tatsachen bieten hinreichenden Grund, nach einem Indikator für die Bichromatmethode Umschau zu halten, um dieselbe dadurch vielleicht von den ihr anhaftenden Mängeln befreien zu können. Nun wurde vor einigen Jahren von P. Cazeneuve[1]) auf das Diphenylkarbohydrazid[2]) $CO(NH.NH.C_6H_5)_2$ als ein äusserst empfindliches Reagens auf Chromsäure hingewiesen, mit welcher es eine intensive violette Färbung gebe. Ähnliche Reaktionen sollten auch mit Quecksilber-, Kupfer- und Ferrisalzen eintreten, in salzsaurer Lösung jedoch sollte nur die Reaktion mit Chromsäure vor sich gehen. Die angegebene Empfindlichkeit 1 : 1000000 schien hinreichend, um selbst bei der notwendigen starken Verdünnung einen kleinen Überschuss des Oxydationsmittels anzuzeigen; die vorliegenden Angaben liessen demnach einen Versuch aussichtsvoll erscheinen. Die Ausführung desselben brachte jedoch eine Enttäuschung: Die violette Färbung trat bald nach Beginn des Titrierens ein, als erst ein kleiner Teil des Eisens oxydiert war, und wurde allmählich stärker, anstatt erst nach vollständiger Oxydation des Ferrosalzes plötzlich aufzutreten. Somit schien das Reagens für den vorliegenden Zweck unbrauchbar zu sein, bei fortgesetztem Titrieren zeigte es sich aber, dass die violette Färbung später schwächer wurde, um schliesslich völlig zu verschwinden, wie es mir schien, nahe bei dem Endpunkte der Reaktion. Dies konnte Zufall sein, zumal ein scharfer Umschlag nicht stattgefunden hatte; bei weiteren Versuchen aber fand ich, dass tatsächlich unter günstigen Bedingungen, welche bei dem ersten Versuche nicht obgewaltet hatten, die Zerstörung des entstandenen Farbstoffes nach beendeter Oxydation des Ferrosalzes unter scharfem Farbenumschlage stattfindet.

Zu diesen Bedingungen gehört die Gegenwart einer ausreichenden Menge Salzsäure, sowie der bei der Methode von Reinhard gebräuch-

---

1) Chemiker-Zeitung **24**, 684 (1900); Meyer, Jahrbuch d. Chemie **10**, 54 (1900); Bull. de la soc. chim. de Paris [3] **25**, 758; Meyer, Jahrbuch d. Chemie **11**, 438 (1901).

2) Diese Bezeichnung ist genauer als die gebräuchliche Diphenylkarbazid.

lichen phosphorsäurehaltigen Mangansulfatlösung, ohne welche die Zerstörung des Farbstoffes zu energisch vor sich gehen und daher schon vor völliger Oxydation des Eisens erfolgen würde. Die genügende Salzsäuremenge ist stets vorhanden, wenn man ein Erz direkt für die Titration gelöst hat. Wird jedoch eine Lösung zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt und ein Teil davon abpipettiert, so enthält die Lösung zu wenig Salzsäure; es ist daher in solchen und ähnlichen Fällen so viel zuzusetzen, dass etwa 60—80 *cc* verdünnte Salzsäure (von 1,12 spezifischem Gewicht) vorhanden sind. Von der Manganlösung (6 *kg* Mangansulfat, 33 *l* verdünnte Schwefelsäure 1 : 3, 3 *l* Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,7 zu 60 *l* aufgefüllt) verwendet man 100 *cc*, welche man in eine geräumige Schale mit etwa $1^1/_2$ *l* Wasser bringt, worauf die Eisenlösung und der Indikator zugesetzt wird. Von letzterem ist eine bestimmte, nicht zu grosse Menge zu verwenden, ich benutzte 5 *cc* einer 0,1-prozentigen Lösung = 5 *mg* Diphenylkarbohydrazid. Man löst zum Beispiel, 0,1 *g* des Präparates in 35 *cc* konzentrierter Essigsäure, die Lösung erfolgt in wenigen Sekunden, wenn man die sich bildenden Klumpen mit einem Glasstabe zerdrückt, darauf verdünnt man mit Wasser auf 100 *cc* und erhält so eine farblose Lösung, welche zum Gebrauch fertig ist und sich mehrere Tage hält. Es ist vorteilhaft, sie nicht zu alt werden zu lassen, da sie sich allmählich zersetzt. Der Preis des bei Kahlbaum-Berlin erhältlichen Präparates ist 3,50 Mark für 10 *g*, eine für 2000 Bestimmungen ausreichende Menge.

In der beschriebenen Weise lassen sich Eisenmengen von 0,2—0,7 *g*, bei 1 *g* Einwage also Substanzen von 20—70 % Eisengehalt, mit guter Übereinstimmung genau titrieren. Der Umschlag ist am schönsten wahrnehmbar bei 20—50-prozentigen Produkten. Es empfiehlt sich daher, bei den ersten Versuchen diese Grenze einzuhalten, um das Auge an den Farbenumschlag zu gewöhnen, zu dessen Erkennung bei hochprozentigen Erzen und bei Anwendung der genannten Indikatormenge einige Übung erforderlich ist. Auch in diesen Fällen lässt sich aber ein sehr deutlicher Farbenumschlag herbeiführen, wenn man von vorn herein die doppelte Menge des Indikators anwendet. Es findet dann auch kein merklich grösserer Verbrauch an Bichromat statt, selbst während des Titrierens kann die Menge des Indikators ohne Schaden verstärkt werden, sofern dies nicht zu nahe dem Endpunkte geschieht.

Es entsteht beim Titrieren nach der beschriebenen Methode zunächst eine lebhafte rotviolette Färbung, später mit der zunehmenden

Grünfärbung des entstandenen Chromchlorids eine Mischfarbe, in welcher der rötlich violette Ton deutlich sichtbar bleibt, bis zuletzt ein scharfer Umschlag in ein reines Grün erfolgt. Die Schnelligkeit, mit welcher die violette Färbung sich entwickelt, steht in umgekehrtem Verhältnis zu der vorhandenen Eisenmenge: Bei geringem Eisengehalt entsteht sie gleich von Anfang an schnell und intensiv, bei hohem Eisengehalt dagegen langsam und allmählich, da in diesem Falle die Chromsäure von der grossen Menge des vorhandenen Ferrosalzes fast ganz verbraucht wird und daher anfangs nur ein kleiner Teil zur Farbstoffbildung verwandt werden kann. Dieses Verhalten ermöglicht dem Chemiker von vorn herein ein Urteil über die ungefähr vorhandene Eisenmenge und gibt ihm einen Anhaltspunkt für die Schnelligkeit des weiteren Bichromatzusatzes, ebenso kündigt sich auch die Endreaktion von der Stelle her, wo die Tropfen einfallen, an und schützt so vor dem Übertitrieren. Die eben verschwundene violette Färbung erscheint im nächsten Moment noch einmal wieder, bis schliesslich ein Tropfen den endgültigen Umschlag in Grün herbeiführt.

Eisenmengen unter 0,2 *g* verlangen eine etwas andere Behandlung. An der Zerstörung des violetten Farbstoffes ist nämlich das bei der Reaktion entstehende Eisenchlorid erheblich beteiligt; die Zerstörung erfolgt nur sehr langsam durch Bichromat und Salzsäure allein, so langsam, dass man bei allmählichem, tropfenweisem Zusatz etwa 2 *cc* $^{n}/_{5}$-Bichromatlösung braucht, bis die Färbung verschwunden ist. Sehr schnell wird dagegen der Farbstoff zerstört, wenn gleichzeitig Eisenchlorid zugegen ist, in diesem Falle führen 1—2 Tropfen derselben Bichromatlösung sogleich die Zerstörung herbei. Bei geringeren Eisenmengen ist nun das entstehende Eisenchlorid zu einer energischen Oxydation nur dann ausreichend, wenn der abschwächende Einfluss des Mangansulfates fortfällt. Eisenmengen unter 0,2 *g* sind daher ohne Mangansulfat bei Gegenwart von etwa 100 *cc* verdünnter Salzsäure (von 1,12 spezifischem Gewicht) zu titrieren, bei Mengen unter 0,1 *g* ist noch ein besonderer Zusatz von Eisenchloridlösung (entsprechend 0,05—0,1 *g* Fe) erforderlich, welchen man mit einer Tauchpipette zugibt. Es konnte so noch 0,01 *g* Eisen in befriedigender Weise titriert werden. Für die Bestimmung kleinerer Mengen ist die Methode nicht empfehlenswert, in solchen im Eisenhüttenlaboratorium seltener vorkommenden Fällen ist die Bestimmung nach der Tüpfelmethode vorzuziehen, da ja gerade bei so kleinen Mengen die Nachteile dieser Methode, die lange Dauer und die Gefahr des Übertitrierens,

fast ganz fortfallen. Substanzen aber mit Eisengehalten von etwa 1 % an können auf die beschriebene Weise titriert werden, wobei man durch Erhöhung der Einwage das Resultat verbessern kann. Überhaupt können durch Anwendung dieses Mittels die meisten der in Frage kommenden Substanzen nach der Mangansulfatmethode behandelt werden, so dass man nur in seltneren Fällen zu der eben beschriebenen Abänderung des Verfahrens genötigt wird.

Das Diphenylkarbohydrazid kann auch umgekehrt bei Bestimmung der Chromsäure als Indikator dienen und könnte daher in Bichromatfabriken mit Vorteil zur Anwendung gelangen, wo man bisher wohl ziemlich allgemein mit einer Ferroammonsulfatlösung nach der Tüpfelmethode arbeitete. Auch hier lässt sich das Tüpfeln vermeiden, wenn man die Chromlösung in einer geräumigen Schale mit einer abpipettierten, überschüssigen Menge der Eisenlösung, ferner mit Mangansulfatlösung, dem Indikator und nötigenfalls auch mit Salzsäure versetzt und nach hinreichender Verdünnung mit Bichromatlösung titriert. Allerdings lässt sich derselbe Zweck auch mit Hilfe einer Permanganatlösung erreichen (Methode von Schwarz), doch hat die Bichromatlösung den Vorzug grösserer Beständigkeit, so dass der Titer nur gelegentlich in längeren Zwischenräumen gestellt zu werden braucht, während sie selbst für die häufigere Kontrolle des Titers der Eisenlösung benutzt werden kann, so dass das sonst erforderliche Einwägen von reinem Bichromat für die Titerstellung in Fortfall kommt.

In einer späteren Abhandlung hoffe ich Ausführlicheres über die Anwendung des neuen Indikators mitteilen zu können.

Apparat zum Entwickeln von Schwefelwasserstoff etc.

Von

Heinrich Biltz.

Zur Versorgung chemischer Laboratorien mit Schwefelwasserstoff verwendet man zweckmäfsig einen automatisch je nach Bedarf entwickelnden Zentralapparat, von dem das Gas zu den einzelnen Verbrauchsstellen geleitet wird. Einen solchen Apparat hat Clemens Winkler[1]) im Jahre 1876 beschrieben; er war aus Blei gefertigt und fasste etwa

---

[1]) Diese Zeitschrift **15**, 285 (1876).

40 *l* Säure. Sechs Jahre später hat Clemens Winkler[1]) eine ebenfalls aus Blei gefertigte Neukonstruktion empfohlen, die im wesentlichen aus einem Aussenzylinder, der mit 16 *l* Säuregemisch beschickt wurde, und einem das Schwefeleisen enthaltenden, unten offenen Innenzylinder bestand, aus dem das Gas oben nach Bedarf in die Leitung trat; wenn der Apparat für längere Zeit ausser Betrieb gesetzt werden sollte, konnte man den Innenzylinder mittels einer Winde aus der Säure herausheben. Statt der das erste Mal empfohlenen Chlorwasserstoffsäure benutzte Clemens Winkler jetzt verdünnte Schwefelsäure, weil Blei in Gegenwart von Schwefelwasserstoff durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure sehr stark angegriffen wird. So ist der Apparat vielfach eingeführt.

Die Verwendung von Schwefelsäure hat aber den grossen Nachteil, dass die Schwefelwasserstoffentwicklung sehr launisch vor sich geht; im Winter versagt sie oft ganz; aber auch im Sommer ist sie sehr von der Qualität des Schwefeleisens abhängig und erfordert, wie neuere Untersuchungen[2]) wahrscheinlich machen, ein Schwefeleisen, das reichlich überschüssiges Eisen enthält. Jedenfalls eignen sich verschiedene Schwefeleisensorten verschieden gut.

Ich habe deshalb, fussend auf den grossen Fortschritten, welche die Tonindustrie seitdem gemacht hat, einen Apparat zur Schwefelwasserstoffgewinnung bauen lassen, der ebenso wie der Clemens Winkler-sche nach dem Wöhler'schen Prinzip konstruiert, aber nicht aus Blei sondern aus hart gebranntem Ton gefertigt ist. Dabei bin ich von den Deutchen Ton- und Steinzeugwerken A. G., Berlin-Charlottenburg bestens unterstützt worden, die sich bereit erklärt haben, den Apparat für den Verkauf herzustellen, und ein Exemplar zur Ansicht in ihrer Mustersammlung in Charlottenburg fertig montiert zur Verfügung haben. Diese Neukonstruktion ist fast ebenso widerstandsfähig als der Winkler'sche Bleiapparat, ist aber erheblich billiger und hat den grossen Vorzug, dass der Apparat mit Chlorwasserstoffsäure beschickt werden kann, die stets, im Winter wie im Sommer, sich mit Schwefeleisen lebhaft umsetzt.

Der Apparat ist in den Figuren 10 bis 12 in $^1/_{20}$ natürlicher Grösse wiedergegeben. Figur 12 zeigt die Tonteile, nämlich den Aussenzylinder, der mit einem Gemische von 10 *l* Wasser und 10 *l* roher konzen-

---

[1]) Diese Zeitschrift **21**, 386 (1882).

[2]) A. Lipschitz und R. v. nger, Monatshefte **26**, 217 (1904); vergl. auch P. Casamajor, diese Zeitschrift **21**, 103 (1882).

Figur 10. Vorderansicht.

a. b.

Figur 11. Schnitt a—b.

Fig. 12. 1. Schnitt durch die Tonteile

Deckel

Gasaustritt

Füllstutzen

Einsatzrost

Flüssigkeits-Ablauf

trierter Chlorwasserstoffsäure beschickt wird. Unten ist mit einer — nicht gezeichneten — Eisenklammer ein Hahn zum Ablassen der verbrauchten

Säure, oben links ein Einfülltubus angebracht. Obenauf liegt ein Deckel mit weiter Öffnung. Durch die Öffnung ist der Innenzylinder eingesetzt, der oben mit einem Tondeckel unter Dazwischenlegung einer Gummischeibe gasdicht verschlossen werden kann. Etwas tiefer rechts befindet sich der Gasentnahmetubus, in den ein Glashahn mit etwas Gummischlauch oder mit einem Gummistopfen eingesetzt ist. Unten ruht auf einer Innenkrämpe ein durchlochter Einsatzrost, auf dem 10 *kg* Schwefeleisen lagern. Figur 10 gibt eine Gesamtansicht des fertig montierten Apparates: der Aussenzylinder ruht unbeweglich in der Mitte des Holzgestells auf, respektive in zwei Holzringen; der Innenzylinder kann mit der rechts erkennbaren Winde gehoben werden, wenn der Apparat für längere Zeit — etwa über die Ferien oder über Sonntag — ausser Betrieb gesetzt werden soll. Der eiserne Halter, der den Innenzylinder mit dem Drahtseile verbindet, trägt in der Mitte eine Schraube, mit der der Tondeckel auf den Innenzylinder fest aufgepresst werden kann.

Das Gestell mit Winde kann eventuell entbehrt werden, wenn der Apparat, auf einem einfachen Holzbock gelagert, genügend frei aufgestellt werden kann, weil es dann unschwer gelingt, den Innenzylinder zur Reinigung mit der Hand herauszuheben, und weil es nicht unbedingt erforderlich ist, ihn jedesmal über Nacht aus dem Aussenzylinder zu entfernen. In Unterrichtslaboratorien ist es allerdings erwünscht, den Apparat in einem mit der Ventilationsleitung verbundenen Schranke aufzustellen, damit er vor unbefugter Berührung geschützt ist; und dann ist die Windevorrichtung sehr zweckmäſsig, weil es an Platz fehlt, den Apparat mit der Hand zu heben. Im Kieler chemischen Universitätslaboratorium ist der Apparat in einem solchen Schranke aufgestellt; der erwähnte Glashahn ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit der Bleirohrleitung verbunden, die das Schwefelwasserstoffgas in die einzelnen Kapellen zu zwölf Ablasshähnen und Waschflaschen führt. In demselben Schranke befindet sich unter dem Apparate ein flacher Trichter aus Bleiblech, der zur Abwasserleitung führt, und ferner ein Wasserleitungshahn mit Schlauch zum Spülen. Figur 11 gibt schliesslich eine Ansicht des Apparates, abwärts von dem Schnitte a—b gesehen.

Der eben beschriebene Apparat hat gegenüber dem Küster'schen Apparate[1]) offenbar den Nachteil, dass die Säure bei ihm nicht so gut

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **48**, 595 (1893); Chemiker-Zeitung **29**, 158 (1905).

ausgenützt wird wie bei diesem. Man kann diesen Übelstand etwas verringern, wenn man während des Gebrauchs gelegentlich einmal den Innenzylinder hebt und wieder senkt, wodurch die Säureschichten gemischt werden; auch ist es zweckmäfsig, beim Ablassen der Lösung und Neubeschicken mit Säure nur etwa $^2/_3$ der Lösung abzulassen und entsprechend Säure nachzufüllen, da die obere Schicht der Säure, die beim Gebrauche weniger ausgenutzt wird, dann noch zur Verwendung kommt. Vor manchen anderen Konstruktionen hat der Tonapparat den Vorteil, dass er beliebig eine sehr starke Gasentnahme gestattet, wie sie bei präparativen Arbeiten zuweilen erforderlich ist; auch ist er so einfach und massiv gebaut, dass er unbedenklich dem Laboratoriumsdiener überantwortet werden kann.

Ein Exemplar des beschriebenen Apparats ist seit längerer Zeit im Kieler chemischen Universitätslaboratorium im Gebrauche. Der Apparat kann selbstverständlich ebenso wie zur Bereitung von Schwefelwasserstoff auch zur Erzeugung von Kohlendioxyd, Wasserstoff, Chlorwasserstoff etc. benutzt werden.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Über Schiedsanalysen.

(Vortrag, gehalten in der Sektion II des Kongresses für Chemie und Pharmazie zu Lüttich am 28. Juli 1905.)

Von

H. Fresenius.

Der Gegenstand ist nicht neu und ich bitte deshalb zu verzeihen, wenn ich Bekanntes wiederholen muss, aber auf dem Gebiet der Schiedsanalysen hat sich in letzter Zeit manches anders gestaltet, als es früher war, und darum dürfte es doch von einem aktuellen Interesse sein, auf den Gegenstand zurückzukommen.

Beim Handel mit Waren der verschiedensten Art, welche nach dem Gehalt verkauft werden, kommen häufig Schiedsanalysen vor, wenn die Analysen des Käufers und des Verkäufers nicht genügend übereinstimmen. Nicht selten wird, um die aus der Verschiedenheit der Proben herrührenden Analysendifferenzen von vorn herein nach Möglich-

keit auszuschliessen, vereinbart, dass nur eine Probeziehung stattfindet, entweder bei der Verladung oder bei der Entladung der Ware, und zwar durch Vertreter beider Parteien oder durch einen vereidigten Probenehmer. Aus der gezogenen, nochmals gut durchgemischten Probe werden dann eine Anzahl Teilmuster hergestellt und von beiden Parteien oder von einem vereidigten Probenehmer versiegelt. Beide Parteien erhalten dann ihre Proben und einige werden aufbewahrt für den Fall, dass die Analysen des Verkäufers und des Käufers nicht genügend übereinstimmen. Es kommt dann zur Schiedsanalyse, welche mit einer der hierfür aufbewahrten Proben von dem meist schon im Kaufvertrage vereinbarten Schiedsanalytiker ausgeführt wird. Das von dem Schiedsanalytiker ermittelte Resultat ist dann für die Abwickelung des Geschäftes mafsgebend.

Wird in der beschriebenen Weise verfahren, dann erledigt sich in der Regel alles glatt, und meist erfährt der Schiedsanalytiker gar nicht, welche Differenzen zwischen den Resultaten der vorher untersuchenden Chemiker, beziehungsweise zwischen deren Analysenergebnissen und seinem eigenen aufgetreten sind.

Ursprünglich wurde dem Schiedsanalytiker die Wahl der von ihm anzuwendenden Untersuchungsmethode vollständig frei gestellt. In neuerer Zeit aber wird bei einer grossen Anzahl von Waren, sowohl bei der ursprünglichen Untersuchung als auch bei den Schiedsanalysen, von fest vereinbarten Untersuchungsmethoden Gebrauch gemacht.

Weit schwieriger als bei einer einmaligen Probeziehung gestaltet sich die Abwickelung des Geschäftes, wenn beim Abgang der Ware vom Verkäufer und bei der Ankunft vom Käufer Probe gezogen wird, und die Analysen dieser beiden Proben zu grosse Differenzen aufweisen. In den meisten Fällen wird dann zu einer kontradiktorischen Probenahme durch Vertreter beider Parteien geschritten. Die kontradiktorische Probe dient zur Schiedsanalyse. Dass in solchen Fällen das Ergebnis der Schiedsanalyse oft ein überraschendes ist, kann nicht Wunder nehmen, denn wenn — wie dies bei besonders wichtigen Fällen öfters geschieht — mit Zustimmung der Parteien Teilproben der ersten Muster des Käufers und des Verkäufers und des kontradiktorischen Musters von den beteiligten Chemikern ausgetauscht und nachuntersucht werden, dann zeigt sich gewöhnlich — bei guter Übereinstimmung der von den verschiedenen Analytikern bei identischen Proben erhaltenen Resultate —

eine erhebliche Verschiedenheit der bei den drei Probenahmen gezogenen Muster.

Im Allgemeinen hat allerdings der Handel an derartigen aufklärenden Nachuntersuchungen kein Interesse. Was den einzelnen Fall anbetrifft, so muss er sich der glatten Abwickelung des Geschäftes wegen sogar unbedingt die Verfügung über sämtliche Proben, namentlich auch über die für die Schiedsanalyse bestimmte kontradiktorische Probe wahren, so dass die Chemiker ohne Zustimmung der Parteien nicht berechtigt sind, Teilproben ihrer Restmuster auszutauschen.

Hierin müssen sich die Chemiker auch den berechtigten Anforderungen des Handels unter allen Umständen fügen.

Wir Chemiker aber haben ein lebhaftes Interesse daran, die Ursachen der Analysendifferenzen aufzuklären. Kann der Handel, ohne seine Interessen zu gefährden, dem zustimmen, dann empfiehlt es sich am meisten, dass die beteiligten Chemiker Teilproben ihrer Restmuster austauschen und nachuntersuchen.

Schliessen die Interessen des Handels diesen Weg aus, dann werden die Chemiker durch vergleichende Untersuchung von sicher identischen Proben eines analogen Materiales die Gründe für die Analysendifferenzen erforschen müssen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse in der Regel beim Handel mit Dünge- und Futtermitteln. Fast stets werden diese Waren mit einem garantierten Gehalt an wertgebenden Bestandteilen verkauft. Die Probeziehung findet in der Regel bei Empfangnahme der Ware durch den Käufer in Gegenwart eines oder mehrerer Zeugen statt. (In allerneuester Zeit hat sich beim Handel mit Thomasmehl auch die Probeziehung durch vereidigte Probenehmer bei der Verladung eingeführt. Auch die Kalisalze machen eine Ausnahme, indem das Kali-Syndikat nur die bei der Verladung gezogenen Proben als mafsgebend anerkennt.) Aus der gezogenen, gut gemischten Probe werden mehrere Teilproben hergestellt, von diesen werden eine bis zwei an den untersuchenden Chemiker und eine an den Verkäufer gesandt, die übrigen aber aufbewahrt. Die an den Verkäufer geschickte Probe soll diesem Gelegenheit geben, sich davon zu überzeugen, ob die Probenahme eine richtige war oder nicht. In der Regel wird aber diese Probe nicht untersucht, dagegen pflegen die meisten Verkäufer vor oder bei Abgang der Ware Probe zu ziehen und diese Probe untersuchen zu lassen.

Die von den Käufern gezogenen Proben werden fast stets von landwirtschaftlichen Versuchsstationen analysiert. Finden sich durch eine wiederholte Untersuchung bestätigte Mindergehalte gegenüber der Garantie, dann wird von der Versuchsstation der Schadenersatz berechnet und sowohl dem Käufer als auch dem Verkäufer zugleich mit dem Analysenbericht mitgeteilt.

Der Zwischenhändler wird in der Regel Analyse und Schadenersatzberechnung anerkennen, aber von dem Fabrikanten, der ihm geliefert hat, Ersatz verlangen, der Fabrikant aber nur dann, wenn die Untersuchung der von ihm vor oder bei Absendung der Ware gezogenen Probe (die sogenannte Werksanalyse) ein Resultat ergeben hat, welches mit demjenigen übereinstimmt, auf Grund dessen die Schadenersatzberechnung erfolgt ist. In allen anderen Fällen, namentlich auch, wenn gar keine Werksanalyse vorliegt, und auch die vom Käufer ihm, beziehungsweise dem Zwischenhändler, zugestellte Probe nicht untersucht worden ist, pflegt er den Schadenersatz und die Analyse, auf welche dieser sich gründet, nicht anzuerkennen.

Das Richtigste wäre dann — namentlich wenn eine den garantierten Gehalt bestätigende Werksanalyse vorliegt — jedenfalls eine neue kontradiktorische Probenahme (wie dies auch in den Kontrollverträgen der Versuchsstationen meist vorgesehen ist), doch eine solche wird nur in ausserordentlich seltenen Fällen ausgeführt. Meist wird der Käufer aufgefordert, eine der von ihm noch aufbewahrten Proben dem Schiedsanalytiker oder den Schiedsanalytikern einzusenden. In den Kontrollverträgen ist in der Regel vorgesehen, dass zwei Schiedsanalysen auszuführen sind. Den einen Schiedsanalytiker bestimmt der erste Analytiker, den anderen die betreffende Firma.

Liefern die Schiedsanalysen mit denen der ersten Untersuchung übereinstimmende Resultate, dann ist die Angelegenheit erledigt.

Ergeben die Schiedsanalysen dagegen einen der Garantie entsprechenden Gehalt, dann ist für den Handel die Angelegenheit erledigt; der Schadenersatz fällt weg.

Haben die Schiedsanalysen einen höheren Gehalt ergeben als die Analyse, auf Grund deren der Schadenersatz berechnet worden war, aber immer noch einen Vergütung erheischenden Mindergehalt gegenüber der Garantie, dann ist für den Handel die Sache gleichfalls erledigt. Es wird dann nur der auf Grund der Schiedsanalysen sich berechnende, geringere Schadenersatz vergütet.

Für den Chemiker, welcher die erste Untersuchung sgeführt hat, sollte aber in beiden Fällen die Sache nicht ledigt sein, denn es bliebe dann unaufgeklärt, ob die Ursache der ıalysendifferenzen in einer Verschiedenheit der bei der Probeziehung rgestellten Einzelproben begründet ist, oder ob seine Analyse unhtig war.

Der erst untersuchende Chemiker sollte meiner Ansicht nach unter en Umständen dahin wirken, dass der Fall vollständig aufgeklärt rd und dies kann — wie ich vorher ausgeführt habe — dadurch schehen, dass, wenn Käufer und Verkäufer zustimmen, alle in Betracht mmenden Chemiker Teilproben der von den anderen untersuchten ıster nachuntersuchen.

Dass in der Tat die bei einer Probeziehung durch Landwirte rgestellten Einzelmuster häufig erheblich von einander verschieden ıd, ist wiederholt festgestellt worden. Einen Vorwurf wegen mangelnder rgfalt bei der Probeziehung wird man deshalb durchaus nicht immer t Recht machen können, weiss doch jeder in der Praxis stehende ıalytiker sehr wohl, dass wenn er aus einer grösseren, zur Untersuchung ıgesandten Probe selbst eines anscheinend gleichmäfsigen Erzes mehrere ıalysenmuster zieht, ohne die ganze Probe vorher auf einen genügenden ›inheitsgrad zu bringen, die einzelnen Analysenmuster erheblich von ıander verschieden sein können.

Bei Dünge- und Futtermitteln handelt es sich stets um genau verıbarte Untersuchungsmethoden, die von dem oder den Schiedsanalytikern :bstverständlich ebenfalls anzuwenden sind. Dass diese Untersuchungs›thoden bei identischen Proben in der Hand verschiedener Analytiker ıerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Resultate ergeben, ist rch besondere, zu diesem Zweck durchgeführte Versuchsreihen wiederlt dargetan worden.

Auch für eine grosse Anzahl anderer Waren sind bestimmte Unterchungsmethoden vereinbart worden.

Gerade die internationalen Chemiker-Kongresse haben in Bezug f die Einführung einheitlicher Untersuchungsmethoden sehr segensich gewirkt. Ich brauche hier nur zu erinnern an die Beschlüsse s V. internationalen Kongresses in Berlin, insbesondere diejenigen er die Analyse der Kunstdünger und der Futtermittel, sowie an die itigkeit und die Beschlüsse der internationalen Analysenkommission.

Auch der diesmalige Kongress hier in Lüttich wird, ich bin davon fest überzeugt, auf diesem Gebiete eine segensreiche Tätigkeit entfalten.

Vollständig verschwinden werden aber die Analysendifferenzen auch zwischen zwei oder mehreren Schiedsanalytikern — selbst bei identischen Proben und bei Anwendung derselben Untersuchungsmethoden — niemals, täuschen wir uns darüber nicht.

Die Gründe dafür sind mannigfaltige. Abgesehen von den Verschiedenheiten der benutzten Wagen, Gewichte und Maſsgefässe und von den individuellen Verschiedenheiten im Erkennen der Endpunkte bei Maſsanalysen, bei Polarisationen etc. kommen hauptsächlich kleine — meist unbeabsichtigte — Abweichungen in der Ausführung der gleichen Untersuchungsmethoden in Betracht. Diese und andere Ursachen lassen sich aber in vielen Fällen auffinden.

Gestatten Sie meine Herren, dass ich Ihnen zum Schluss noch aus meiner Praxis zwei Fälle von Analysendifferenzen zwischen Schiedsanalysen mitteile, in denen die Ursachen der Differenzen völlig klar gestellt werden konnten. Die Fälle sind gleichartig und beziehen sich beide auf Thomasmehlproben, in welchen der Gehalt an zitronensäurelöslicher Phosphorsäure nach der vereinbarten Wagner'schen Methode durch Schiedsanalysen festzustellen war.

Erster Fall.

Eine Firma hatte nach ihrer Ansicht identische Teilproben an Versuchsstation X und an mich gesandt. Versuchsstation X fand in ihrer Probe 16,10 $^0/_0$, ich fand in meiner Probe 15,26 $^0/_0$ zitronensäurelösliche Phosphorsäure. Es lag daher die Vermutung nahe, die beiden Proben seien verschieden gewesen. Deshalb wurden auf Wunsch der auftraggebenden Firma Teilproben der Restmuster ausgetauscht und nachuntersucht.

Versuchsstation X fand in der von mir erhaltenen Teilprobe 15,49 $^0/_0$ zitronensäurelösliche Phosphorsäure, ich dagegen in der von ihr erhaltenen Teilprobe 15,21 $^0/_0$. Die Muster waren also nicht verschieden.

Der Grund für die Analysendifferenzen liegt darin, dass ich bei allen Bestimmungen der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure stets die Kieselsäure abscheide, ehe ich die Phosphorsäure fälle, während die Versuchsstation X die Kieselsäure nur dann abscheidet, wenn bei der Kellner'schen Vorprobe ein positives Ergebnis die Anwesenheit einer aussergewöhnlich grossen Menge Kieselsäure angezeigt hat.

Im vorliegenden Falle hatte die Versuchstation X eine weitere Teilprobe des von ihr ursprünglich untersuchten Musters an Versuchsstation Y geschickt, welche ebenfalls nur bei positivem Ergebnis der Kellner'schen Vorprobe die Kieselsäure abscheidet. Versuchsstation Y hatte 15,77 % zitronensäurelösliche Phosphorsäure gefunden.

Der Fall zeigt, dass auch solche Thomasmehle, welche bei der Kellner'schen Vorprobe keine Ausscheidung geben, doch so viel Kieselsäure enthalten können, dass dieselbe in nennenswerter Menge in den Magnesium-Ammoniumphosphatniederschlag gelangt und dadurch ein zu hohes Analysenresultat finden lässt.

Es geht dies klar aus der tabellarischen Zusammenstellung der Resultate hervor.

Es fanden zitronensäurelösliche Phosphorsäure:

Versuchsstation X	Versuchsstation Y	Versuchsstation Wiesbaden nach Abscheidung der Kieselsäure.
ohne Abscheidung der Kieselsäure.		
Wiesbadener Probe.		
15,49 %	—	15,26 %
Probe der Versuchsstation X.		
16,10 %	15,77 %	15,21 %.

Zweiter Fall.

In drei Teilproben desselben Musters waren gefunden worden
von Versuchsstation Z 14,22 % zitronensäurelösliche Phosphorsäure,
« « V 14,20 « « « « « «
« der Versuchsstation Wiesbaden 13,57 « « « « « «

Auch hier war bekannt, dass die Versuchsstationen Z und V nur dann die Kieselsäure abscheiden, wenn die Kellner'sche Vorprobe einen aussergewöhnlich hohen Kieselsäuregehalt anzeigt. Es wurden deswegen mit der in meinen Händen befindlichen Teilprobe noch zwei Bestimmungen ausgeführt, und zwar eine ohne und eine mit Abscheidung der Kieselsäure. Es wurde gefunden:

Zitronensäurelösliche Phosphorsäure	
ohne Abscheidung der Kieselsäure	nach Abscheidung der Kieselsäure
14,13 %	13,53 %.

Als ich die Versuchsstation Z. hiervon in Kenntnis setzte, wurde mir mitgeteilt, dort sei im vorliegenden Falle die Kieselsäure abgeschieden worden. Es lag also tatsächlich eine nicht aufgeklärte Analysendifferenz vor. Daraufhin wurde mit Versuchsstation Z. vereinbart, dass einer ihrer Assistenten, und zwar speziell derjenige, welcher die betreffenden Untersuchungen ausgeführt hatte, hierher nach Wiesbaden komme und mit einem Assistenten der Versuchsstation Wiesbaden gemeinschaftlich eine Reihe von Analysen ausführte.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf:

I. die ursprüngliche Restprobe,

II. die Restprobe der Versuchsstation Z.,

III. eine seinerzeit an die verkaufende Firma gesandte Teilprobe.

Von jeder der drei Proben wurden nach inniger Mischung je 5 *g* abgewogen und diese eine halbe Stunde mit einer zweiprozentigen Zitronensäurelösung genau nach der Verbandsmethode behandelt. Die Richtigkeit der Zitronensäurelösung wurde durch Titration mit Halbnormalnatronlauge festgestellt. Der Verbrauch an Lauge für 50 *cc* der Zitronensäurelösung war

1. Wiesbadener Zitronensäurelösung	28,8 *cc*	berechnet
2. Lösung der Versuchsstation Z.	28,7 *cc*	28,6 *cc*.

Von den mit diesen Zitronensäurelösungen nach der Verbandsmethode hergestellten Auszügen aus den eingewogenen Thomasmehlproben wurden je zweimal 100 *cc* untersucht. Es wurde in allen Fällen die Kieselsäure abgeschieden.

Der Assistent der Versuchsstation Z. benutzte bei Analysierung der Proben I und II Gooch-Tiegel und glühte über dem Masteschen Brenner ohne Anwendung des Gebläses. Der Assistent der Versuchsstation Wiesbaden filtrierte durch Papierfilter, veraschte diese und glühte im Platintiegel, zuletzt über dem Gebläse. Der Assistent der Versuchsstation Z. arbeitete bei Probe III gleichfalls in dieser Weise.

Es ist zu bemerken, dass die Niederschläge in dem Gooch-Tiegel teilweise schwarz, dagegen die in den gewöhnlichen Platintiegeln weiss waren. Ein Einfluss auf das Resultat war jedoch hierbei nicht festzustellen.

Die erzielten Resultate sind:

	Probe I	Probe II	Probe III
	Nach Wiesbadener Tabelle berechnet.		
Assistent der Versuchsstation Z.	13,93 %	14,04 %	13,90 %
« « « Wiesbaden	13,94 %	14,03 %	13,78 %.

Das Mittel aus den drei Bestimmungen
des Assistenten der Versuchsstation Z. ist 13,96 %
« « « « Wiesbaden « 13,92 %.

Das ursprüngliche Resultat
der Versuchsstation Z. war 14,22 %
« « Wiesbaden « 13,57 %.

Von dem ursprünglichen Wiesbadener Resultat 13,57 % weichen die Mittel der gemeinschaftlichen Untersuchungen ab, wie folgt:

Das Resultat des Assistenten
der Versuchsstation Z. um 0,39 %
« « Wiesbaden « 0,35 %.

Von der ursprünglichen Zahl 14,22 % der Versuchsstation Z. weichen die Mittel der gemeinschaftlichen Untersuchungen ab, wie folgt:

Das Resultat des Assistenten
der Versuchsstation Z. um 0,26 %
« « Wiesbaden « 0,30 %.

Die gemeinschaftliche Untersuchung hat also ergeben, dass das endgültige Resultat in der Mitte zwischen dem ursprünglichen Resultat der Versuchsstation Z. und dem ursprünglichen Wiesbadener Befund liegt.

Bei dieser gemeinschaftlichen Untersuchung hat sich weiter herausgestellt, dass die Versuchsstation Z. zur Berechnung des gewogenen Magnesiumpyrophosphats auf Phosphorsäure eine Tabelle benutzte, welche von der in Wiesbaden benutzten abwich. In Wiesbaden wird die Kämpfersche Tabelle[1]) benutzt, welche berechnet ist auf Grund der vom Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche angenommenen internationalen Atomgewichte.

Beide Fälle können mich nur darin bestärken, auch in Zukunft bei Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen stets die Kieselsäure abzuscheiden.

[1]) Diese Zeitschrift 48, besondere Beilage.

Diese spezielle Angelegenheit hat zur Zeit allerdings hauptsächlich für Deutschland Interesse. Ich behalte mir deshalb vor, zunächst beim Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche dahin zu wirken, dass bei Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure die Kieselsäure stets abzuscheiden ist.[1])

Die beiden vorgetragenen Fälle dürften gezeigt haben, dass auch bei Anwendung der gleichen Untersuchungsmethoden Analysendifferenzen zwischen Schiedsanalysen niemals ganz verschwinden werden. Sie haben aber weiter gezeigt, dass es — namentlich durch Nachuntersuchung ausgetauschter Teilmuster der ursprünglich untersuchten Proben — gelingen wird, den Grund der Differenzen aufzuklären. Gerade das aber halte ich für unter allen Umständen wünschenswert und schlage Ihnen deshalb vor, folgenden Beschluss zu fassen:

Die Sektion II des Kongresses für Chemie und Pharmazie in Lüttich erklärt es für erforderlich, Fälle von Differenzen zwischen den Analysen verschiedener Schiedsanalytiker wenn irgend möglich vollständig aufzuklären.[2])

Beitrag zur Bestimmung des Fettgehaltes in Ölsamen.

Von

Friedrich Ruppel.

Bei der Fettbestimmung in Samensorten, welche reich an Fett sind, ist es schwer, gut übereinstimmende Zahlen zu finden.

Bei Anwendung von nur 1 bis 2 *g* Substanz erhält man nicht immer den richtigen Durchschnitt der Samenprobe und bei Verwendung grösserer Mengen nimmt die Extraktion des Fettes mit Äther, besonders die der letzten Anteile des Fettes, sehr lange Zeit in Anspruch. So wurde zum Beispiel bei Anwendung von 7 *g* Samen, welche zerquetscht und mit Quarzsand vermischt im Extraktionsapparat mit Äther behandelt wurden, beobachtet, dass nach 24 stündiger Extraktionsdauer erhalten wurde:

---

[1]) Auf der Hauptversammlung des Verbands landwirtschaftlicher Versuchsstationen in München am 23. September 1905 wurde mein Antrag, die Kieselsäure stets abzuscheiden, nicht angenommen, wohl aber wurde beschlossen, dass es jeder Versuchsstation gestattet ist, die Kieselsäure stets abzuscheiden und dies im Analysenbericht anzugeben.

[2]) Der vorgeschlagene Beschluss wurde von der Sektion II des Kongresses für Chemie und Pharmazie am 28. Juli 1905 einstimmig angenommen.

er namentlich die folgenden Säuren berücksichtigt. Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Salizylsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure.

Um die Säuren in freiem Zustande zu erhalten, wird das zu untersuchende Gemenge zunächst mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu grossem Überschuss, so dass Kongopapier eben gebläut wird, versetzt. Hierauf unterwirft man es der Destillation im Dampfstrom, wobei die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure und Salizylsäure übergehen. Kleine Reste dieser Säuren, welche eventuell zurückbleiben, werden bei der späteren Behandlung mit Äther durch diesen aufgenommen, lassen sich dort aber leicht entfernen, indem die beiden ersteren sich beim Eindampfen des Ätherauszuges und beim Erwärmen auf dem Wasserbad verflüchtigen, die beiden letzteren durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser von den übrigen getrennt werden können.

Das Gemenge der nicht flüchtigen Säuren wird dann unter Anwendung eines Perforators mehrmals mit Äther extrahiert [1]), der Äther abdestilliert und der Rückstand in der nahezu zwanzigfachen Menge Wasser durch Erwärmen bis zum Sieden gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich hierbei, wie oben erwähnt, vielleicht noch kleine Mengen Benzoësäure und Salizylsäure ab.

Die Trennung der übrigen, nun in freiem Zustande in Wasser gelösten Säuren erfolgt durch ihre Kalziumsalze, deren Löslichkeit in Wasser verschieden ist und nach folgender Reihenfolge zunimmt: Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure.

Die einzelnen Säuren sind entweder direkt durch die Kristallform ihrer Salze unter dem Mikroskop zu erkennen, oder nach bekannten Reaktionen, die der Verfasser für jede Säure zusammenstellt, zu bestimmen.

Der Verfasser empfiehlt noch zur Abkürzung der Analyse die fraktionierte Extraktion anzuwenden, indem hierdurch schon eine gewisse Trennung bewerkstelligt werden kann. Die Schnelligkeit und Leichtigkeit, mit welcher eine Substanz durch Äther extrahiert wird, ist von dem Verhältnis der Äther- und Wasserlöslichkeit abhängig. Dies wird auch durch einen Versuch bestätigt, dessen Zahlen in einer Tabelle zusammengestellt sind.

---

[1]) Sind noch andere in Äther lösliche Stoffe vorhanden, so empfiehlt es sich, vorher eine Extraktion mit Äther in alkalischer Lösung vorzunehmen.

Das hierbei gewonnene Öl wird nach Verdunstung des Äthers zwei Stunden bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Der Samenrückstand wird nach Verdunsten des Äthers fein zerrieben und in zwei Portionen zu je 2 *g* das Fett bis zur Erschöpfung extrahiert. Diese beiden letzten Proben werden mit Quarzsand vermischt und das gewonnene Fett wie die Hauptmenge behandelt.

Aus den erhaltenen Zahlen der Vor- und dem Mittel der Nachextraktionen wird der Prozentgehalt an Fett berechnet.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Einwirkung anorganischer Substanzen auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper, speziell der Lävulose und Glukose, haben Rimbach und Weber[1]) untersucht. Durch ihre Veröffentlichung veranlasst, berichtet H. Grossmann[2]) über seine auf demselben Arbeitsgebiet liegenden Untersuchungen in einer vorläufigen Mitteilung.

Diese erstrecken sich vor allem auf optisch aktive, mehrwertige Alkohole und Oxysäuren; sie zeigen, dass Blei- und Wismutsalze bei Gegenwart von Alkalihydroxyd zum Teil starke Veränderungen des Drehungsvermögens hervorrufen. Vielfach verursacht alkalische Bleilösung eine Umkehrung der Drehungsrichtung. Dies ist der Fall bei Mannit, Rhamnose, Arabinose, Galaktose, Fruktose, Invertzucker, Milchzucker, Maltose, Isosaccharin, Weinsäure, Zuckersäure und Chinasäure. Eine Drehungssteigerung tritt bei Glukose und Quercit, eine Drehungsverminderung bei Rohrzucker, Saccharin und Raffinose ein.

Ferner wird vielfach beobachtet, dass die ursprünglich durch die alkalische Bleilösung hervorgerufene Drehungssteigerung bald wieder abnimmt, zumal wenn es sich um bleireiche Lösungen handelt.

---

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **51**, 473.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 1711.

Im Anschluss hieran teilt Grossmann Beobachtungen über das optische Verhalten des Ammoniumtitantartrats mit. Während dasselbe in konzentrierter Lösung links dreht, nimmt die Rotation mit der Verdünnung ab, geht in Rechtsdrehung über, und schliesslich dreht die Lösung stark rechts. Aus diesem auffallenden Verhalten kann man auf eine starke Komplexität dieser Verbindung schliessen.

Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen hat W. Nernst[1]) ausgeführt. Zur Anwendung gelangt im Prinzip die Methode von Victor Meyer.

Mit einem elektrisch geheizten Widerstandsofen aus Iridium werden die hohen Temperaturen erzeugt, die auf photometrischem Wege nach Lummer und Pringsheim gemessen werden. Erhitzt wird die Substanz in einem kleinem Iridiumgefäss von 2,5 *cc* Inhalt; das verdrängte Luftvolumen wird an der Bewegung eines Quecksilberfädchens in einer Kapillare ermittelt. Die kleinen Substanzmengen werden auf einer Torsionswage gewogen, die eine Genauigkeit der Wägung bis auf 0,001 *mg* zulässt. Sie besteht in der Hauptsache aus einem beiderseits befestigten, horizontalen Quarzfaden, der tordiert wird, und an dem ein Glasfaden angebracht ist. Dieser trägt die zu wägende Substanz und spielt mit dem freien Ende über einer Skala.

Von den bei etwa 2000^{0} untersuchten Substanzen zeigen Chlorkalium, Chlornatrium, Quecksilber und Wasser normale Molekulargewichte. Silber verdampft bei 1950^{0} noch nicht. Schweflige Säure ist bei Gegenwart von Sauerstoff bei dieser Temperatur beständig, während Schwefel schon dissoziiert ist.

Beckmann-Thermometer. Die verschiedenen Modifikationen des nach ihm benannten Thermometers für die Bestimmung von Molekulargewichten und kleinen Temperaturdifferenzen unterzieht E. Beckmann[2]) einer kritischen Besprechung. Ich muss es mir versagen, auf die sehr lehrreiche Abhandlung, welche die Entstehungsgeschichte des Thermometers gibt und seine verschiedenen Verbesserungen bespricht, näher einzugehen. Ein Instrument, welches alle Vorzüge in sich vereinigt, lässt sich erst herstellen, wenn die Gebrauchsmusterschutzfristen der verschiedenen beteiligten Firmen[3]) abgelaufen sind.

---

1) Zeitschrift f. Elektrochemie **9**, 623; durch Zeitschrift f. physikal. Chemie **51**, 368.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **51**, 329.

3) F. O. R. Götze in Leipzig. C. Richter in Berlin und Dr. Siebert und Kühn in Cassel.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Über die Flüchtigkeit der Kieselsäure bei ihrer Abscheidung aus Salzen durch starke Säuren und Eindampfen haben Kehrmann und Flürscheim[1]) Versuche angestellt. Ersterer hatte beobachtet, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Kaliumsalz $7 K_2O, 2 SiO_2 20 WO_3$ unter Abscheidung von Kieselsäure Kieselduodeziwolframsäure entsteht. Er erhielt aber nur eine geringere Kieselsäuremenge, als theoretisch zu erwarten war. Dieses Manko würde erklärlich sein, wenn man annehmen könnte, dass die Kieselsäure beim Abscheiden und Eindampfen bis zu einem gewissen Grade flüchtig sei.

Die dem entsprechend vorgenommenen Versuche, bei denen gewogene Mengen Kieselsäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen und dann mit Salzsäure, respektive Salpetersäure wiederholt, bis zu 20 mal, abgeraucht wurden, ergaben sämtlich Verluste von meist annähernd 1 % der angewandten Kieselsäure.

Die Verfasser sind der Ansicht, dass diese Verluste vielleicht auf eine Flüchtigkeit der bisher noch nicht dargestellten monomolekularen Kieselsäure SiO_2 oder eines Hydrats derselben zurückzuführen sind, aber sehr rasch durch Polymerisation zu nicht flüchtigen Molekülen aufgehoben werden. Die erheblicheren Kieselsäureverluste bei der Zersetzung der Kieselwolframsäure würden sich dann dadurch erklären lassen, dass die Kieselsäure aus dieser Verbindung nur allmählich abgeschieden wird, sich also längere Zeit hindurch immer im Entstehungszustande befindet.

Carl Friedheim und Alfred Pinagel[2]) haben nun darauf hingewiesen, dass, wenn tatsächlich eine solche Flüchtigkeit der Kieselsäure vorläge, nahezu alle Kieselsäurebestimmungen falsch sein müssten, und haben deshalb die Versuche von Kehrmann und Flürscheim wiederholt und die Beobachtungen dieser Autoren nicht bestätigt gefunden. Da, wo ein Verlust bei der abgeschiedenen Kieselsäure vorlag, konnte die fehlende Menge im Filtrat nachgewiesen werden. Sie sind der Ansicht, dass die von Kehrmann und Flürscheim angenommene Flüchtigkeit der Kieselsäure auch im Moment der Abscheidung aus ihren Salzen nicht besteht, und dass die abweichenden Ergebnisse von Kehrmann

1) Zeitschrift f. anorganische Chemie **39**, 105.

2) Zeitschrift f. anorganische Chemie **45**, 410; v. d. Verfassern eingesandt.

und Flürscheim entweder durch einen Alkaligehalt der benutzten Kieselsäure oder durch Gewichtsveränderungen des Platintiegels oder zu hohe Gebläsetemperaturen (bei denen eine gewisse Verflüchtigung der Kieselsäure stattfindet) verursacht werden; namentlich aber glauben sie, dass die Verluste an Kieselsäure auf das Unterlassen der Erhitzung auf 150° nach dem Abrauchen und auf das Auswaschen mit reinem Wasser zurückzuführen sind.

Über Erzprobenahme und Zurichtung des Durchschnittsmusters zur Analyse macht F. Janda[1]) Angaben, auf die wir jedoch nur hinweisen können.

Die Anwendung des Ultramikroskops zur Untersuchung von Farbstofflösungen, gefärbten Zellpräparaten und Eiweisslösungen bespricht L. Michaelis[2]). Wir können diese Arbeit hier nur erwähnen.

Zur Absorption von Stickstoff und Stickstoff enthaltenden Gasen empfiehlt A. P. Lidoff[3]) das Mangan. Dasselbe zieht bei starkem Erhitzen den Stickstoff noch besser an als Magnesium, dagegen erweist es sich im Gemisch mit Kalk wenig wirksam. Der Verfasser ist der Meinung, dass bei der Mischung von Kalk mit Magnesium metallisches Kalzium zur Wirkung gelangt. Mangan absorbiert nun nicht nur Stickstoff, sondern auch Stickstoff enthaltende Gase, namentlich auch Cyangas. Da das Mangan nach dem Goldschmidt'schen Verfahren frei von Kohlenstoff hergestellt werden kann, so eignet es sich eben so gut wie das elektrolytisch gewonnene Magnesium zur Untersuchung von Gasen auf derartige Kohlenstoff enthaltende Bestandteile.

Ein gasanalytischer Apparat, den V. Karlik[4]) angegeben hat, besteht aus einer Flasche von der Form eines dreiseitigen Prismas, in deren Hals eine oben erweiterte und am oberen Ende mit Glashahn abgeschlossene Gasbürette eingeschliffen ist. Unten ist die Bürette mit einem mit zwei Bohrungen versehenen Hahn verschlossen, von denen eine die Bürette mit einem bis zum Boden der Flasche in die eine Ecke derselben reichenden, geknickten Rohre zu verbinden gestattet, während die andere

---

[1]) Österr. Zeitschrift Berg- und Hüttenwesen **52**, 547; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 322.

[2]) Zeitschrift f. Elektrochemie 8, 684; durch Chem. Zentralblatt **76**, I, 626.

[3]) Journal Soc. phys. chim. Revue **35**, 1238; durch Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Sér.] **34**, 171.

[4]) Zeitschrift f. Zucker-Ind. Böhm. **29**, 233; durch Chem. Zentralblatt **76**, I, 766.

Bohrung entweder die Bürette oder die Flasche mit der Aussenluft zu verbinden ermöglicht. Je nach der Hahnstellung kann man nun erst die Flasche mit Absorptionsflüssigkeit füllen, dann die Bürette mit Wasser, hierauf eine zu untersuchende Gasmenge in die Bürette einführen, dann unter Horizontallegung des Apparates die Absorptionsflüssigkeit in die Bürette aufsteigen lassen und dann das Volumen des Gasrestes ablesen.

Ein Gasentwickelungsapparat, den H. Arzberger[1]) angegeben hat, besteht aus einem Soxhlet'schen Extraktionsapparat, der mit der zu zersetzenden festen Substanz gefüllt und auf einen Erlenmeyerschen Kolben aufgesetzt wird. Oben ist er geschlossen mit einem dreifach durchbohrten Stopfen, von dessen Bohrungen zwei mit Hähnen abschliessbare Trichterröhren (eine für Säuren, eine für Wasser) enthalten, während durch die dritte das Gasableitungsrohr führt. Man lässt die Säure aus dem Trichterrohr tropfenweise einfliessen. Die bei Gasentwickelung sich bildende Salzlösung wird durch das Heberrohr in den Erlenmeyerkolben abfliessen. Um ein Auskristallisieren von Salz zwischen den Teilchen des festen Entwicklerbestandteils zu vermeiden, wird von Zeit zu Zeit die feste Substanz mit Wasser aus dem zweiten Trichterrohr durchspült.

Einen Scheidetrichter mit Bürette für Fett- und Seifenanalysen hat Ed. Donath[2]) konstruiert. Auf einen gewöhnlichen Scheidetrichter von 150 *cc* Inhalt, der zwei Marken, je 50 *cc* entsprechend, hat, so dass man je $^1/_3$ oder $^2/_3$ der unteren Flüssigkeit messend auslaufen lassen kann, ist oben ein in ganze Kubikzentimeter geteiltes, 2,5 *cm* weites zylindrisches Rohr aufgesetzt, das oben in eine kugelige Erweiterung übergeht, die mit einem Stopfen verschlossen ist. Am unteren Ende des geteilten Rohres ist seitlich ein Ablaufrohr mit engem Hahn angebracht. Man kann also die Länge der oberen Schicht ablesen und dieselbe dann ganz oder zu einem abgemessenen Anteil ablaufen lassen. Will man die Abmessung der unteren Flüssigkeit zu je $^1/_3$ etwas genauer ausführen, so empfiehlt es sich, das untere Gefäss des Scheidetrichters aus drei übereinander angeordneten, kugeligen Anteilen zu bilden, zwischen denen jedesmal in der Einschnürung die Marke sich befindet.

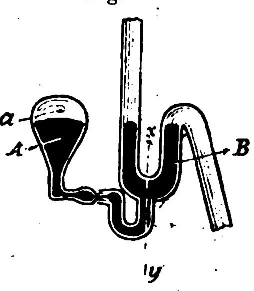
---

1) Pharm. Post **37**, 581; durch Chem. Zentralblatt **75, II, 1358.**

2) Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie **1903, Heft 5**; vom Verfasser eingesandt.

Einen Quecksilberverschluss für Heber hat Ferd. Pilz[1]) angegeben. Die Vorrichtung ist in Fig. 13 abgebildet. In das untere, zweimal gebogene Ende eines Hebers ist mittels einer Schliffverbindung, so dass es weder hineinzuschieben noch herauszuziehen, sondern nur um die horizontale Achse drehbar ist, das birnförmige Gefäss A eingesetzt. Es hat eine Luftöffnung a, die mit einem Wattebausch verschlossen wird. In der gezeichneten Stellung ist das untere Heberende verschlossen. Dreht man die Birne abwärts, so fliesst alles Quecksilber hinein, und der Heber tritt in Tätigkeit.

Fig. 13.



Die Vorrichtung ist namentlich für Laugeheber, bei denen ein Quetsch- oder Glashahnverschluss weniger geeignet ist, bestimmt.

Gegenüber der Zeichnung ist in Wirklichkeit A gegen B um 90° um die Achse x y gedreht.

Ein Rektifikationsrohr, welches Angelucci[2]) beschreibt, ist in Fig. 14 dargestellt und aus derselben ohne weiteres verständlich. Es bietet den Dämpfen eine sehr grosse Oberfläche dar und bewirkt deshalb eine erhebliche Dephlegmation.

Fig. 14.

Ein neues Filtrierröhrchen hat H. P. Mason[3]) angegeben. Es ist in Fig. 15 (s. S. 120) dargestellt und besteht aus zwei mit den konischen Teilen ineinander eingeschliffenen Glasröhren.

Auf das obere Ende des engeren Rohres wird ein Siebscheibchen von Porzellan gelegt.

Um das Filter von Asbest, Papierbrei oder dergleichen zu bilden, verschliesst man das untere Ende mit dem Finger, giesst Wasser ein, bringt die Filtermasse in das weitere Rohr und lässt das Wasser ablaufen, worauf man das Filtermaterial mit einem Glasstab zusammendrückt. Man filtriert in üblicher Weise. Wird nun der enge Stiel gelüftet

---

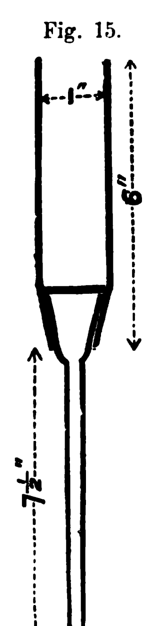
[1]) Zeitschrift f. landw. Vers.-Wes. Österr. 7, 819; durch Chem. Zentralblatt 76, I, 133.

[2]) L'Industria chimica 6, 291; durch Chem. Zentralblatt 75, II, 1358.

[3]) Chem. News 91, 180.

und etwas in die Höhe geschoben, so fliesst das in ihm noch vorhandene Wasser aus. Schiebt man ihn nun in dem Rohre in die Höhe, so kann man die ganze Filtermasse samt Niederschlag aus diesem in ein untergestelltes, entsprechendes Gefäss befördern. Das Filter wischt dabei an den oberen Wänden des weiteren Rohres hängen gebliebene Anteile des Niederschlags von diesen ab.

Fig. 15.



Über die Beschaffenheit von Filtrierasbest macht Karl Windisch[1]) Mitteilung. Nach seinen Erfahrungen geben alle oder fast alle im Handel befindlichen Asbestsorten sowohl an Wasser, als auch an schwach-saure Flüssigkeiten lösliche, zum Teil Säure abstumpfende Körper ab, was für die technische Verwendung von Bedeutung ist. Für analytische Zwecke kann der Übelstand meist dadurch beseitigt werden, dass man den Asbest vor der Anwendung mit Säuren, eventuell auch Alkalien behandelt und dann mit Wasser auswäscht.

Um Korkstopfen luftdicht und säurefest zu machen, wird im Journ. d. Pharm. v. Elsass-Lothr. 1904, S. 186[2]) empfohlen, sie einige Stunden in eine 44—48° warme Lösung von 15 *g* Gelatine und 24 *g* Glyzerin in 500 *cc* Wasser zu legen, darauf im Dunkeln zu trocknen und schliesslich in ein 40° warmes Gemisch von 2 Teilen Vaselin und 7 Teilen Paraffin zu tauchen.

Man kann auch letzteres unterlassen, wenn man der Gelatine-Glyzerinlösung etwas saures chromsaures Ammon zusetzt und die Stopfen dem Licht aussetzt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über die Isolierung und Trennung der wichtigsten organischen Säuren veröffentlicht N. Schoorl[3]) eine ausführliche Arbeit, in der

[1]) Chem. Zentralblatt **75**, II, 1621.
[2]) Durch Chem. Zentralblatt **76**, I, 134.
[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie **13**, 367.

er namentlich die folgenden Säuren berücksichtigt. Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Salizylsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure.

Um die Säuren in freiem Zustande zu erhalten, wird das zu untersuchende Gemenge zunächst mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu grossem Überschuss, so dass Kongopapier eben gebläut wird, versetzt. Hierauf unterwirft man es der Destillation im Dampfstrom, wobei die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure und Salizylsäure übergehen. Kleine Reste dieser Säuren, welche eventuell zurückbleiben, werden bei der späteren Behandlung mit Äther durch diesen aufgenommen, lassen sich dort aber leicht entfernen, indem die beiden ersteren sich beim Eindampfen des Ätherauszuges und beim Erwärmen auf dem Wasserbad verflüchtigen, die beiden letzteren durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser von den übrigen getrennt werden können.

Das Gemenge der nicht flüchtigen Säuren wird dann unter Anwendung eines Perforators mehrmals mit Äther extrahiert [1]), der Äther abdestilliert und der Rückstand in der nahezu zwanzigfachen Menge Wasser durch Erwärmen bis zum Sieden gelöst. Beim Abkühlen scheiden sich hierbei, wie oben erwähnt, vielleicht noch kleine Mengen Benzoësäure und Salizylsäure ab.

Die Trennung der übrigen, nun in freiem Zustande in Wasser gelösten Säuren erfolgt durch ihre Kalziumsalze, deren Löslichkeit in Wasser verschieden ist und nach folgender Reihenfolge zunimmt: Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure.

Die einzelnen Säuren sind entweder direkt durch die Kristallform ihrer Salze unter dem Mikroskop zu erkennen, oder nach bekannten Reaktionen, die der Verfasser für jede Säure zusammenstellt, zu bestimmen.

Der Verfasser empfiehlt noch zur Abkürzung der Analyse die fraktionierte Extraktion anzuwenden, indem hierdurch schon eine gewisse Trennung bewerkstelligt werden kann. Die Schnelligkeit und Leichtigkeit, mit welcher eine Substanz durch Äther extrahiert wird, ist von dem Verhältnis der Äther- und Wasserlöslichkeit abhängig. Dies wird auch durch einen Versuch bestätigt, dessen Zahlen in einer Tabelle zusammengestellt sind.

[1]) Sind noch andere in Äther lösliche Stoffe vorhanden, so empfiehlt es sich, vorher eine Extraktion mit Äther in alkalischer Lösung vorzunehmen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Über die Bestimmung des Quecksilbers in organischen Quecksilberverbindungen veröffentlichen E. Rupp und Ph. Möll[1]) eine Arbeit.

Sie gehen dabei aus von der Untersuchung des offizinellen Hydrargyrum salicylicum, welches nach der jodometrischen Queksilberbestimmung stets zu niedrige Resultate liefert. Bei Anwendung der von Rupp und Kraus[2]) ausgearbeiteten Rhodanmethode erhält man jedoch den gesamten Quecksilbergehalt, wenn man auf folgende Weise verfährt: In einem mit langem Steigrohr versehenen Kölbchen erhitzt man 0,3 *g* des Präparates mit 4 *g* Kaliumsulfat und 5 *cc* konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden und erhält darin so lange, bis die Mischung klar und farblos geworden ist. Das Steigrohr wird mit etwas konzentrierter Schwefelsäure ausgespült, in das Reaktionsgemisch einige Körnchen Kaliumpermanganat gegeben, hierauf bis zum Verschwinden der Rotfärbung nochmals aufgekocht und die Flüssigkeit mit Wasser auf ein Volum von zirka 100 *cc* verdünnt. Nach völligem Erkalten setzt man 2 *cc* Eisenalaun als Indikator zu und titriert unter fortwährendem Umschütteln mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung.

1 *cc* der letzteren entspricht 0,010015 *g* Hg, oder 0,0168 *g* Quecksilbersalizylat.

Auf die gleiche Weise liess sich auch der Quecksilbergehalt von Hydrargyrum succinimidatum bestimmen. Nach einer Erhitzungsdauer von 15 Minuten war das Reaktionsgemisch wasserklar.

1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung entspricht 0,0198 *g* Succinimidat.

Anschliessend an diese Untersuchungen führen die Verfasser noch einen Identitätsnachweis für das letztere Produkt an.

Erhitzt man 0,1 *g* des Succinimidats $\left[\begin{matrix} CH_2 . CO \\ | \\ CH_2 . CO \end{matrix} \Big\rangle N \right]_2$ Hg in einem Reagensglase mit der fünffachen Menge Zinkstaub und hängt in die sich entwickelnden Dämpfe einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan so färbt sich dieser infolge gebildeten Pyrrols rot.

---

[1]) Archiv der Pharmazie **243**, 1.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **35**, 2015; Vergl. auch diese Zeitschrift **44**, 67.

Wird zu der 1-prozentigen wässerigen Auflösung des Präparates das doppelte Volum Barytwasser oder Kalkwasser zugesetzt, so tritt eine weisse Fällung auf, die sich beim Erwärmen oder längeren Stehen grauschwarz färbt.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Die Indikatorreagenzien bei der quantitativen Bestimmung der Glukose mit der Fehling'schen Lösung hat G. Griggi[1]) einer Prüfung unterzogen und empfiehlt nun als besonders geeigneten und empfindlichen Indikator das von Bach[2]) angegebene Formaldoxim CH_2NOH. Die alkalische Lösung dieses Körpers gibt mit Kupfersalzen eine prächtige Violettfärbung. Zu seiner Darstellung löst man 6,95 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in kaltem Wasser und gibt hierzu eine wässerige Auflösung von 5,6 *g* reinem Ätzkali und 2,9 *g* Formaldehyd, respektive 7,25 *cc* der käuflichen 40-prozentigen Lösung dieses Aldehyds. Man füllt alsdann mit Wasser auf 100 *cc* auf.

Als Indikator zu dem gleichen Zweck empfiehlt Beulaygue[3]) Natriummonosulfid und P. Berti[4]) Bromkalium, letzteres in der Art, dass ein Tropfen der gekochten Flüssigkeit auf zwei über einander gelegte, auf einer Porzellanplatte befindliche Stückchen Filtrierpapier gebracht, das Papier entfernt und auf die vom Filtrat befeuchtete Stelle ein Körnchen Bromid und konzentrierte Schwefelsäure gebracht wird. Die Bildung des intensiv gefärbten, violetten Kupferbromürs steht im Gegensatz zur Gelbfärbung durch freies Brom, wenn alles Kupfer verbraucht ist.

Zur Bestimmung von Methylalkohol in Formaldehyd empfehlen R. Gnehm und F. Kaufler[5]) eine neue Methode. Dieselbe ist, im Gegensatz zu den beiden von dem »Verein für chemische Industrie in Mainz« mitgeteilten Methoden[6]), eine direkte Methode. Der Formaldehyd wird durch Kondensation mit geeigneten Körpern in eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Verbindung übergeführt; der Methylalkohol wird abdestilliert und aus dem spezifischen Gewicht des Destillates

---

1) Boll. chim. farm. **43**, 565; durch Chem. Zentralbl. **75**, II, 1169.
2) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 459.
3) Comptes rendus **138**, 51.
4) Bull. de la soc. chim. de Paris **21**, 1234.
5) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 673.
6) Diese Zeitschrift **39**, 62.

ermittelt. Für die Kondensation erwies sich das sulfanilsaure Natrium als sehr geeignet.

In einem kleinen Kölbchen werden 35 *cc* Wasser zum Sieden erhitzt, man trägt allmählich 90 *g* kristallisiertes sulfanilsaures Natrium ein und erhitzt weiter bis alles gelöst ist. Darauf wird schnell abgekühlt, der Kristallbrei etwas zerdrückt und 20 *cc* der zu untersuchenden Formaldehydlösung einfliessen gelassen. Der Kolben wird mit einem Kork verschlossen und zur Vollendung der Kondensation 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder $1^1/_2$—2 Stunden im Wasserbade bei 35—40 ° stehen gelassen. Den Kolben verbindet man durch einen mit Glasperlen gefüllten Destillieraufsatz mit einem langen Röhrenkühler und destilliert aus einem Ölbade (Temperatur 125—145 °). Man treibt 30—35 *cc* über, spült den Kühler mit Wasser nach und füllt das Destillat zu 50 *cc* auf.

Um Verluste an Methylalkohol während der Destillation zu vermeiden, empfiehlt es sich, Kühler und Vorlage anzufeuchten, da die ersten übergehenden Tropfen besonders reich an Methylalkohol sind.

Im Destillate wird aufs Genaueste die Dichte bei 15 °, bezogen auf Wasser von 15 °, mittels eines Pyknometers ermittelt. Der Gehalt an Methylalkohol ergibt sich aus nebenstehender Tabelle. Dieselbe ist nach der Formel

$$d_{15}^{15} = 1 - 0{,}00189\,p + 0{,}00002\,p^2$$

berechnet, in welcher p die Gramme Methylalkohol in 100 *cc* bedeutet. Die obige Formel ergab sich aus einer Reihe (16) [Dichtebestimmungen von Methylalkohol-Wassermischungen.

Heinrich Bamberger[1]) hat diese Methode nachgeprüft und gefunden, dass dieselbe gegenüber einer Methode der Aktien-Gesellschaft für Trebertrocknung, Kassel, nach welcher Natriumbisulfit als Kondensationsmittel benutzt wird, um 3—4 % zu niedrige Resultate ergab. Diese zu niedrigen Resultate haben darin ihren Grund, dass das Kondensationsprodukt von Formaldehyd und sulfanilsaurem Natrium, entgegen den Angaben von Gnehm und Kaufler, bei der Destillation in geringem Mafse zersetzt wird. Der übergehende Formaldehyd — zirka $^1/_2$ *g* — beeinflusst die Resultate um 3—4 %. In kaum wahrnehmbarer Weise wird dagegen das Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Bisulfit, das oxymethylensulfosaure Natrium durch die Destillation be-

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**, 1246.

$D\frac{15}{15}$ der verdünnten Methylalkohollösungen.

Gramm in 100 *cc*	$d\frac{15}{15}$	Gramm in 100 *cc*	$d\frac{15}{15}$	Gramm in 100 *cc*	$d\frac{15}{15}$	Gramm in 100 *cc*	$d\frac{15}{15}$
0,1	0,99981	2,6	0,99520	5,1	0,99085	7,6	0,98677
0,2	0,99962	2,7	0,99502	5,2	0,99069	7,7	0,98661
0,3	0,99943	2,8	0,99484	5,3	0,99052	7,8	0,98646
0,4	0,99924	2,9	0,99466	5,4	0,99035	7,9	0,98630
0,5	0,99905	3,0	0,99449	5,5	0,99018	8,0	0,98614
0,6	0,99887	3,1	0,99431	5,6	0,99002	8,1	0,98599
0,7	0,99868	3,2	0,99413	5,7	0,98985	8,2	0,98583
0,8	0,99849	3,3	0,99396	5,8	0,98968	8,3	0,98568
0,9	0,99831	3,4	0,99378	5,9	0,98952	8,4	0,98552
1,0	0,99812	3,5	0,99360	6,0	0,98936	8,5	0,98536
1,1	0,99793	3,6	0,99343	6,1	0,98919	8,6	0,98521
1,2	0,99775	3,7	0,99325	6,2	0,98903	8,7	0,98505
1,3	0,99756	3,8	0,99308	6,3	0,98886	8,8	0,98490
1,4	0,99738	3,9	0,99291	6,4	0,98870	8,9	0,98475
1,5	0,99720	4,0	0,99273	6,5	0,98853	9,0	0,98460
1,6	0,99701	4,1	0,99256	6,6	0,98837	9,1	0,98445
1,7	0,99683	4,2	0,99239	6,7	0,98821	9,2	0,98430
1,8	0,99665	4,3	0,99221	6,8	0,98805	9,3	0,98415
1,9	0,99647	4,4	0,99204	6,9	0,98789	9,4	0,98400
2,0	0,99628	4,5	0,99187	7,0	0,98773	9,5	0,98384
2,1	0,99610	4,6	0,99170	7,1	0,98757	9,6	0,98369
2,2	0,99592	4,7	0,99153	7,2	0,98741	9,7	0,98354
2,3	0,99574	4,8	0,99136	7,3	0,98725	9,8	0,98340
2,4	0,99556	4,9	0,99119	7,4	0,98709	9,9	0,98325
2,5	0,99538	5,0	0,99102	7,5	0,98693	10,0	0,98310

einflusst; Bamberger empfiehlt daher folgende Ausführungsform der Bisulfitmethode. 50 *cc* Formaldehydlösung von 38 Gewichtsprozent werden mit 140 *cc* Natriumbisulfitlösung, welche 1 Molekül $NaHSO_3$ in 200 *cc* enthält, (also ein kleiner Überschuss) gemischt und in gut verschlossenem Kolben 4—5 Stunden stehen gelassen. Man neutralisiert hierauf genau mit Natronlauge. Da man in diesem Falle alkoholische Phenolphtaleïnlösung nicht anwenden darf, so tüpfelt man gegen Brillantgelb- oder Phenolphtaleïnpapier. Hat man übertitriert, so kann man mit Bisulfitlösung oder verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion zurücktitrieren. Nach der Neutralisation wird der Kolben

mit Aufsatzrohr und Kühler verbunden und dann werden aus dem Öl-bade 75 *cc* übergetrieben. Man fängt das Destillat in einem 100 *cc*-Kölbchen auf und ermittelt das spezifische Gewicht nach dem Auffüllen auf 100 *cc* bei 15° mit der Mohr'schen Wage.

Gnehm und Kaufler[1]) bemerken zu diesen Ausführungen Bamberger's, dass der von ihnen benutzte Formaldehyd 31-prozentig war, während Bamberger eine 38-prozentige Ware benutzte. Erhöht man die anzuwendende Menge von sulfanilsaurem Natrium von 90 auf 110 *g*, gelöst in 40 *cc* Wasser, so ergeben sich auch bei hochprozentigem Formaldehyd Zahlen, welche mit denen der Bamberger'schen Methode innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Unter diesen Umständen gibt also die Sulfanilsäuremethode brauchbare Resultate. Da der käufliche Formaldehyd ungesättigte Verbindungen unbekannter Natur enthält, so lässt sich eine ganz genaue Übereinstimmung der nach verschiedenen Untersuchungsmethoden erhaltenen Resultate nicht erwarten. Es scheint, dass bei der Bisulfitmethode ein grösserer Teil dieser Verbindungen ebenfalls kondensiert wird, woraus sich die höheren Werte dieser Methode erklären. Die Bamberger'sche Methode dürfte wegen ihrer Billigkeit und bequemen Ausführbarkeit den Vorzug verdienen, obgleich keineswegs entschieden ist, welche der beiden Methoden die genaueren Resultate gibt.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Ein Hilfsbuch für agrikulturchemische Untersuchungen hat kürzlich P. Krische[2]) herausgegeben. Dasselbe enthält eine vollständige Zusammenstellung der auf analytische Methoden und Beurteilungs-

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 93.

2) Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren und Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche. Eine Einführung in das agrikulturchemische Kontrollwesen. Mit 5 Textabbildungen. XVI und 255 Seiten. Berlin. Paul Parey.

normen sich erstreckenden Beschlüsse des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche, die für das gesamte agrikulturchemische Kontrollwesen maſsgebend sind. Den in extenso mitgeteilten Beschlüssen ist nicht nur in jedem Falle ein Auszug aus dem Gange der sich darauf beziehenden Verhandlungen, sondern auch eine kurze Charakteristik der einzelnen Dünge- und Futtermittel beigefügt. In der Einleitung wird eine ganz kurze Skizze der Entwicklung der Agrikulturchemie und des landwirtschaftlichen Versuchswesen gegeben.

Bei einzelnen vorgenommenen Stichproben erwiesen sich die Angaben des Buches als durchaus zuverlässig, und so möchte ich es als wertvolles und bequemes Hilfsmittel für den täglichen Gebrauch allen mit einschlägigen Untersuchungen betrauten Laboratorien warm empfehlen.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Hackfleisch. H. Lührig[1]) stellte Versuche darüber an, ob die Gegenwart von Schwefelwasserstoff bei der Destillationsmethode[2]) einen Einfluss auf das analytische Ergebnis auszuüben vermag. Es zeigte sich, dass das nicht der Fall ist. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff trübte sich zwar die Jodlösung in Folge reichlicher Abscheidung von Schwefel, aber auch nach einstündiger Erhitzung dieses Destillates auf dem Wasserbade wurden aus demselben keine irgend in Betracht kommenden Mengen Baryumsulfat erhalten. Von einer Oxydation des abgeschiedenen Schwefels durch Jodlösung kann hiernach keine Rede sein.

Auch die Frage, wie lange schweflige Säure im Hackfleisch nachgewiesen werden kann, war Gegenstand einiger Versuche. Zu je 50 *g* Hackfleisch wurden 0,1 und 0,2 *g* Natriumsulfit ($Na_2SO_3 + 7 H_2O$) zugesetzt und die Proben in Glasgefässen bei Luftzutritt aufbewahrt. Nach 30 Tagen fand man durch Destillation in der ersten Probe 24 Prozent, in der zweiten 58 Prozent der zugesetzten Menge wieder. Beide Proben waren in stinkende Fäulnis übergegangen.

H. Matthes und Fr. Müller[3]) arbeiteten gleichfalls über die Fehlerquellen der Destillationsmethode. Im Jod des Handels konnten geringe Mengen Schwefelsäure nachgewiesen werden. Dagegen wurde niemals beobachtet, dass durch den Schwefelgehalt des Leucht-

---

1) Chemiker-Zeitung **29**, 5.

2) Vergl. diese Zeitschrift **42**. A. V. u. E. 20.

3) Bericht über die Tätigkeit des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Universität Jena in den Jahren 1903 u. 1904 S. 12.

gases (0,75 bis 0,9 *g* in 1 *cbm*) Schwefelsäure beim Wegkochen des Jods in die Flüssigkeit gelangt wäre. Ebensowenig kann verdorbenes Hackfleisch durch Schwefelwasserstoffentwicklung bei der Destillationsmethode schweflige Säure vortäuschen[1]). Endlich wurde auch geprüft, ob zwiebelhaltiges Hackfleisch in Folge des Schwefelgehaltes des ätherischen Zwiebelöles, welches ein Disulfid $C_6 H_{12} S_2$ enthält, irreführende Reaktionen veranlassen könnte, doch auch hier ein unbedingt negatives Resultat erhalten.

Ich reihe dem Vorstehenden die von uns bisher noch nicht veröffentlichte Mitteilung an, dass W. Fresenius und ich gelegentlich wahrnehmen konnten, dass aus Marmor und Salzsäure entwickelte Kohlensäure, trotzdem sie zuvor mit Kupfersulfatlösung gewaschen war[2]), bei Anstellung eines blinden Versuches sehr erhebliche Mengen von Baryumsulfat finden liess. Sie enthielt wahrscheinlich schweflige Säure, vermutlich in Folge einer Verunreinigung der Salzsäure. Wir sind seitdem dazu übergegangen, die Kohlensäure nicht nur mit Kupfersulfatlösung, sondern auch mit 5-prozentiger Kaliumpermanganatlösung und danach mit Wasser zu waschen und sie ausserdem vor der Verwendung durch halbstündiges Durchleiten durch angesäuerten Kaliumjodat-Stärkekleister auf vollständige Freiheit von schwefliger Säure zu prüfen.

In einer Gerichtsverhandlung in Hamburg war, gelegentlich der Beanstandung einer Hackfleischprobe mit 0,008 Prozent schwefliger Säure, seitens eines Gegensachverständigen ausgesagt worden, es sei nicht ausgeschlossen, dass das Hackfleisch aus der Luft schweflige Säure in geringen Mengen aufnehmen könnte, wenn in dem Aufbewahrungsraum des Fleisches Gasflammen brennen, da das Hamburger Leuchtgas[3]) bekanntlich stark schwefelhaltig sei. Besondere Versuche, die A. Kickton[4]) anstellte, ergaben jedoch, dass diese Anschauung durch das Experiment keinerlei Bestätigung findet.

Neue Methoden zur Untersuchung der Milch. Th. Lohnstein[5]) beschreibt ein neues Verfahren zur Fettbestimmung in der Milch

---

1) Ein gleiches Ergebnis fanden auch W. Fresenius und ich gelegentlich eigener, unveröffentlicht gebliebener Versuchsreihen.

2) Vergl. A. Beythien unn J. Borisch, diese Zeitschrift **42**, 34.

3) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 1.

4) Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **10**, 159.

5) Allgemeine medizinische Zentralzeitung **73**, No. 4. (Vom Verfasser eingesandt.)

lilfe eines Apparates, den er Galakto-Lipometer[1]) und der in Figur 16 abgebildet ist. 10 *cc* der zu prüfen-

g. 16.

den Milch werden in einem Reagensrohr mit 1,2 *cc* 15-prozentiger (offizineller) Kalilauge versetzt. Das Rohr wird nunmehr verstopft und mäfsig geschüttelt. Dann versetzt man die Mischung mit etwa 10 *cc* Äther und bringt durch 10- bis 20-maliges Umkehren des verstopften Reagensrohres ohne besonders starkes Schütteln eine innige Durchmischung hervor. Ohne eine Scheidung der Schichten abzuwarten, giesst man alsdann alles in das Lipometer, dessen Hahn geschlossen ist, und spült mit 1 bis 2 *cc* Äther nach. Im Apparat stellt sich binnen kurzem Schichtentrennung ein, und man lässt dann die untere trübe Schicht grösstenteils abfliessen. Nunmehr schliesst man den Hahn, füllt den Apparat mit destilliertem Wasser nach, so dass die Grenzfläche der beiden Schichten sich etwas unterhalb des oberen Endes der Kugel befindet. Darauf lässt man neuerdings — und zwar ohne vorher umzuschütteln — die untere trübe Schicht abfliessen, und wiederholt alsdann dieselbe Prozedur noch einmal. Man füllt nochmals mit Wasser bis zur angegebenen Höhe auf und setzt den Apparat, dessen Skala zuvor abgenommen worden ist, im Wasserbade einer Temperatur von 55 °C. aus. Nach Ablauf dieser Zeit ist der Äther verdunstet, an bewirkt alsdann durch Zugabe heissen Wassers, dass das Fett ammenhängender Zylinder in das dünne Messrohr aufsteigt. Nachies geschehen, erfolgt die Anlegung der Skala und die Ablesung ozentischen Fettgehaltes an derselben.

as Instrument eignet sich auch zur Bestimmung des Fettgehaltes utter. Man wiegt von derselben 0,5 *g* ab, mischt sie mit 10 *cc* r und 1,2 *cc* der erforderlichen Kalilauge und erwärmt auf 50 bis Dann bringt man alles ins Lipometer, spült mit heissem Wasser ind misst direkt die Länge der Fettsäule.

ı einer weiteren Arbeit beschäftigt sich Th. Lohnstein[2]) mit

---

Zu beziehen von Heinrich Noffke und Co., Berlin.

Allgemeine medizinische Zentralzeitung 78, No. 18 und 19.

der vollständigen Analyse der Milch nach vereinfachter Methode. Von besonderem Interesse ist die theoretische Ableitung einer Gleichung, welche die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewichte der Milch und ihrem Gehalt an Einzelbestandteilen wiedergibt. Diese Gleichung lautet für Kuhmilch[1])

$$\frac{s_w}{s} = 0{,}9946 - \frac{0{,}28\,p_e + 0{,}375\,p_z - 0{,}0776\,p_f}{100}.$$

Hierin bedeutet s das spezifische Gewicht der Milch, s_w das spezifische Gewicht des Wassers bei derselben Temperatur, und p_e, p_z und p_f die Prozentgehalte der Milch an Eiweiss, Milchzucker und Fett. Der Verfasser zeigt, dass die bekannte Formel von Fleischmann[2]) zur Berechnung der Milchtrockensubstanz (p_t) aus spezifischem Gewicht und Fettgehalt ein Spezialfall dieser allgemeinen Gleichung ist. Man findet nämlich aus dieser

$$p_t = 1{,}21\,p_f + 271\,\frac{s - s_w}{s},$$

während Fleischmann's Formel[3]) bekanntlich lautet:

$$p_t = 1{,}2\,p_f + 266{,}5\,.\,\frac{s - 1}{s}.$$

Was nun die Methoden der vereinfachten Milchuntersuchung betrifft, so empfiehlt Lohnstein für die Ermittelung des spezifisches Gewichtes die Benutzung seines Gewichts-Urometers[4]), für diejenige des Fettes sein Galakto-Lipometer. Zur Bestimmung des Milchzuckers empfiehlt der Verfasser die Inversion mit Salzsäure. Von der hierbei entstehenden Glukose und Galaktose vergärt die erstere bei 32° bis 38° C. binnen 3 Stunden mit Presshefe vollständig, dann folgt Ruhe und erst nach 10 bis 20 Stunden erfolgt weitere Vergärung der Galaktose. Lohnstein bestimmt nun den Glukosegehalt der invertierten Milch mit Hilfe

---

[1]) Für Frauenmilch ändert sie sich insofern, als an Stelle des ersten, konstanten Gliedes auf der rechten Seite 0,9976 zu setzen ist.

[2]) Journal f. Landwirtschaft **33**, 251. Vergl. auch W. Möslinger, Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 555, welcher die vereinfachte, rechnerisch bequemere Formel empfahl

$$p_t = 1{,}25\,p_f + 250\,(s-1).$$

[3]) Eine Tabelle, die auf Grund dieser Formel berechnet wurde, und aus der die zu jedem spezifischen Gewicht und jeder Fettmenge gehörige Trockensubstanz direkt abgelesen werden kann, veröffentlichten S. Küttner und Chr. Ulrich, Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 152.

[4]) Vergl. diese Zeitchrift **84**, 65, 185 und 487.

seines Präzisions-Gärungs-Saccharimeters und rechnet denselben mit Hilfe eines empirischen Faktors auf Milchzucker um. Aus den genannten Bestimmungen wird schliesslich noch der fehlende Eiweissgehalt mit Hilfe der oben wiedergegebenen Formel berechnet.

Gefärbter Tafelsenf (Mostrich) kommt nach A. Beythien[1]) ziemlich häufig vor und ist — falls Deklaration mangelt — zu beanstanden, da es sich durchaus nicht um einen allgemein üblichen Handelsgebrauch handelt, die Färbung vielmehr lediglich geschieht, um die schmutziggraue Farbe bei der Herstellung mit verwendeter, unreiner und minderwertiger, russischer Senfsaat zu verdecken.

Nach P. Bohrisch[2]) weist man die Färbung des Senfes mit Hilfe der folgenden beiden Proben nach. Zur Ausführung der Wollfadenprobe werden 30 *g* Senf mit 100 *cc* Wasser unter häufigem Umrühren eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und noch heiss filtriert. 50 *cc* des Filtrats werden mit 10 *cc* 10-prozentiger Kaliumbisulfatlösung zum Kochen erhitzt, und ein ungebeizter Wollfaden wird 10 Minuten lang darin belassen. Man erhält auch bei ungefärbtem Tafelsenf Färbung des Fadens, die beim Waschen mit Wasser schmutzig braun bis gelbbraun, beim Waschen mit Ammoniak hingegen ziemlich intensiv gelb wird und leicht für künstlich gehalten werden kann. Bei mit Teerfarbstoffen gefärbtem Senf zeigt dagegen der Faden auch nach Auswaschen mit Wasser eine rein zitronengelbe Farbe. — Behufs Anstellung der Kapillarprobe wurden 10 *g* Senf auf dem Wasserbade von dem grössten Teil des Wassers befreit, darauf mit 30 *cc* absolutem Alkohol angerührt und die resultierende, stark gelb gefärbte Flüssigkeit nach 12 Stunden abfiltriert. Man hängt in diese in bekannter Weise Papierstreifen ein, die bei reinem Senf graubraune bis gelbbraune, bei gefärbtem Senf wenig charakteristische, mehr oder weniger deutlich gelbe Bänder zeigen. Die getrockneten Streifen dienen zum Nachweis der mehrfach beobachteten Färbung mit Kurkuma; sie färben sich in diesem Falle beim Betupfen mit Borsäurelösung charakteristisch rot.

Nach W. Schmitz-Dumont[3]) lässt bei der Wollfadenprobe auch gefärbter Senf nach dem Waschen des Fadens mit Wasser zuweilen die

---

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 283.
2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 233.
3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 10, 487.

der vollständigen Analyse der Milch nach vereinfachter Methode. Von besonderem Interesse ist die theoretische Ableitung einer Gleichung, welche die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewichte der Milch und ihrem Gehalt an Einzelbestandteilen wiedergibt. Diese Gleichung lautet für Kuhmilch[1])

$$\frac{s_w}{s} = 0,9946 - \frac{0,28\, p_e + 0,375\, p_z - 0,0776\, p_f}{100}.$$

Hierin bedeutet s das spezifische Gewicht der Milch, s_w das spezifische Gewicht des Wassers bei derselben Temperatur, und p_e, p_z und p_f die Prozentgehalte der Milch an Eiweiss, Milchzucker und Fett. Der Verfasser zeigt, dass die bekannte Formel von Fleischmann[2]) zur Berechnung der Milchtrockensubstanz (p_t) aus spezifischem Gewicht und Fettgehalt ein Spezialfall dieser allgemeinen Gleichung ist. Man findet nämlich aus dieser

$$p_t = 1,21\, p_f + 271\, \frac{s - s_w}{s},$$

während Fleischmann's Formel[3]) bekanntlich lautet:

$$p_t = 1,2\, p_f + 266,5\,.\, \frac{s - 1}{s}.$$

Was nun die Methoden der vereinfachten Milchuntersuchung betrifft, so empfiehlt Lohnstein für die Ermittelung des spezifisches Gewichtes die Benutzung seines Gewichts-Urometers[4]), für diejenige des Fettes sein Galakto-Lipometer. Zur Bestimmung des Milchzuckers empfiehlt der Verfasser die Inversion mit Salzsäure. Von der hierbei entstehenden Glukose und Galaktose vergärt die erstere bei 32° bis 38° C. binnen 3 Stunden mit Presshefe vollständig, dann folgt Ruhe und erst nach 10 bis 20 Stunden erfolgt weitere Vergärung der Galaktose. Lohnstein bestimmt nun den Glukosegehalt der invertierten Milch mit Hilfe

---

1) Für Frauenmilch ändert sie sich insofern, als an Stelle des ersten, konstanten Gliedes auf der rechten Seite 0,9976 zu setzen ist.

2) Journal f. Landwirtschaft **33**, 251. Vergl. auch W. Möslinger, Zeitschrift f. öffentliche Chemie **4**, 555, welcher die vereinfachte, rechnerisch bequemere Formel empfahl

$$p_t = 1,25\, p_f + 250\,(s-1).$$

3) Eine Tabelle, die auf Grund dieser Formel berechnet wurde, und aus der die zu jedem spezifischen Gewicht und jeder Fettmenge gehörige Trockensubstanz direkt abgelesen werden kann, veröffentlichten S. Küttner und Chr. Ulrich, Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 152.

4) Vergl. diese Zeitchrift **34**, 65, 185 und 487.

seines Präzisions-Gärungs-Saccharimeters und rechnet denselben mit Hilfe eines empirischen Faktors auf Milchzucker um. Aus den genannten Bestimmungen wird schliesslich noch der fehlende Eiweissgehalt mit Hilfe der oben wiedergegebenen Formel berechnet.

Gefärbter Tafelsenf (Mostrich) kommt nach A. Beythien[1]) ziemlich häufig vor und ist — falls Deklaration mangelt — zu beanstanden, da es sich durchaus nicht um einen allgemein üblichen Handelsgebrauch handelt, die Färbung vielmehr lediglich geschieht, um die schmutziggraue Farbe bei der Herstellung mit verwendeter, unreiner und minderwertiger, russischer Senfsaat zu verdecken.

Nach P. Bohrisch[2]) weist man die Färbung des Senfes mit Hilfe der folgenden beiden Proben nach. Zur Ausführung der Wollfadenprobe werden 30 *g* Senf mit 100 *cc* Wasser unter häufigem Umrühren eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und noch heiss filtriert. 50 *cc* des Filtrats werden mit 10 *cc* 10-prozentiger Kaliumbisulfatlösung zum Kochen erhitzt, und ein ungebeizter Wollfaden wird 10 Minuten lang darin belassen. Man erhält auch bei ungefärbtem Tafelsenf Färbung des Fadens, die beim Waschen mit Wasser schmutzig braun bis gelbbraun, beim Waschen mit Ammoniak hingegen ziemlich intensiv gelb wird und leicht für künstlich gehalten werden kann. Bei mit Teerfarbstoffen gefärbtem Senf zeigt dagegen der Faden auch nach Auswaschen mit Wasser eine rein zitronengelbe Farbe. — Behufs Anstellung der Kapillarprobe wurden 10 *g* Senf auf dem Wasserbade von dem grössten Teil des Wassers befreit, darauf mit 30 *cc* absolutem Alkohol angerührt und die resultierende, stark gelb gefärbte Flüssigkeit nach 12 Stunden abfiltriert. Man hängt in diese in bekannter Weise Papierstreifen ein, die bei reinem Senf graubraune bis gelbbraune, bei gefärbtem Senf wenig charakteristische, mehr oder weniger deutlich gelbe Bänder zeigen. Die getrockneten Streifen dienen zum Nachweis der mehrfach beobachteten Färbung mit Kurkuma; sie färben sich in diesem Falle beim Betupfen mit Borsäurelösung charakteristisch rot.

Nach W. Schmitz-Dumont[3]) lässt bei der Wollfadenprobe auch gefärbter Senf nach dem Waschen des Fadens mit Wasser zuweilen die

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 283.
[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 233.
[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 10, 487.

rein gelbe Farbe vermissen. Er empfiehlt daher den gefärbten Faden auch mit Salzsäure zu betupfen. Bei Anwesenheit von Teerfarbstoffen schlägt die bräunlichgelbe bis ockergelbe Färbung in ein mehr oder weniger kräftiges Rot oder Violett um.

P. Süss[1]) schüttelt 50 *g* Senf mit 75 *cc* 70-prozentigem Alkohol zu dünnem Brei an und benutzt die filtrierte Lösung in ähnlicher Weise zur Fadenprobe und Kapillarprobe wie Bohrisch. Aus seinen Mitteilungen geht hervor, dass auch Teerfarbstoffe zum Senffärben benutzt werden, die mit Salzsäure keine Farbenänderung geben. Ferner gibt er an, dass nicht nur gefärbter Tafelsenf, sondern vielfach auch mit Kurkuma gefärbtes Senfmehl im Handel vorkommt. Kurkumastärke fehlt in dieser Ware, sie ist also offenbar mit Kurkumatinktur aufgefärbt worden.

P. Köpcke[2]) erwärmt den Senf mit wässerigem Ammoniak, filtriert, kocht das Ammoniak grösstenteils weg, versetzt mit Kaliumbisulfat und benutzt diese Lösung zum Färbeversuch auf ungebeizte Wolle.

Untersuchung von Schokoladenmehl und Haferkakao. A. Beythien und H. Hempel[3]) untersuchten sogenannte Schokoladenmehle. Dieselben bestanden, wie die mikroskopische Untersuchung lehrte, vorwiegend aus Weizenmehl und Zucker neben geringen Mengen Kakao und waren durch gemahlenes Sandelholz oder braunen Teerfarbstoff stark gefärbt. Die chemische Analyse beschränkte sich auf die Bestimmung des Rohrzuckers nach Woy[4]), sowie auf die Extraktion des Fettes und die Ermittelung der Jodzahl des letzteren. Unter der Annahme einer mittleren Jodzahl der Kakaobutter zu 34 und des Weizenfettes zu 115 kann man annähernd berechnen, in welcher Weise sich beide Bestandteile an der Zusammensetzung des Mischfettes beteiligen. Sei J die gefundene Jodzahl und F der beobachtete Fettgehalt, so ist der Gehalt an

$$\text{Weizenfett} = \frac{F\,(J - 34)}{81}$$

$$\text{Kakaobutter} = \frac{F\,(115 - J)}{81}$$

[1]) Pharmazeutische Zentralhalle **46**, 291.
[2]) Pharmazeutische Zentralhalle **46**, 293.
[3]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **4**, 20.
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 189.

Hieraus ergibt sich dann weiter, unter Annahme eines Fettgehaltes von 22 bis 27 Prozent für Kakao, der Kakaogehalt der betreffenden Probe.

Eine völlig analoge Methode benützte R. Peters[1]) zur Untersuchung des Haferkakaos. Er bestimmt das Fett durch Petrolätherextraktion des im Vakuumtrockenschrank bei 100° getrockneten Haferkakaos und ermittelt die Jodzahl dieses Fettes. Für reines Haferöl fand er die Jodzahl 98, für Kakaobutter legt er den Mittelwert 36 zu Grunde. Hieraus und aus dem mittleren Fettgehalt des Hafermehles, der 6 Prozent beträgt, lässt sich der Hafergehalt berechnen, und aus der Differenz gegen 100 findet man dann den Kakaogehalt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist, dass die mikroskopische Untersuchung des Präparates lehrt, dass es lediglich aus Hafermehl und Kakao besteht. Ferner wäre auf Zusatz fremder Fette zu achten. Als Verfälschungsmittel kämen von diesen nur solche in Betracht, deren Jodzahl unter 36 liegt, weil nur diese einen höheren Kakaogehalt vorzutäuschen vermöchten. In der Hauptsache wären dies Kokosnussfett und Palmkernöl, die beide an der Erhöhung der Verseifungszahl des Mischfettes erkannt werden können.

A. Beythien[2]) hat auch seinerseits das erörterte Prinzip auf die Untersuchung des Haferkakaos angewendet.

A. Goske[3]) will den Hafermehlgehalt des Haferkakaos ermitteln, indem er 3 *g* in einer Mischung von 8 Teilen Chloroform und 1 Teil Äthylenbromid zentrifugiert und die Höhe der oberen, aus Hafermehl bestehenden Schicht mit derjenigen vergleicht, die beim gleichzeitigen Zentrifugieren einer Mischung von bekannter Zusammensetzung erhalten wird. Nach R. Peters[4]) ist dieses Verfahren unbrauchbar.

Kleine Quantitäten Kohlenoxyd kann man auf spektrophotometrischen Wege nach L. de Saint-Martin[5]) in der Luft bestimmen, wenn man eine Probe derselben in einer Flasche mit $^1/_{10}$ Volumen ganz frischen, bis auf 0,15 $^0/_0$ Oxyhämoglobin verdünnten Hundeblutes (nicht Rindsblutes) versetzt und 30 Minuten schüttelt. Dann bestimmt man

---

1) Pharm. Zentralhalle **42**, 819.

2) Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1901, S. 20.

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **8**, 22.

4) Pharm. Zentralhalle **48**, 324.

5) Comptes rendus **189**, 46.

bei 20 *mm* Flüssigkeitsschicht mittels Spektrophotometers den Extinktionskoëffizienten E für λ 568.3 und 557,2, und bei 10 *mm* Flüssigkeitsschicht den Koeffizienten für λ 549—538. Aus dem Verhältnis E':E wie A':A lässt sich das Verhältnis $H_{co}:H_o$. das heisst die relativen Mengen Kohlenoxydhämoglobin im Blut berechnen. Jedem Wert von $H_{co}:H_o$ entspricht ein bestimmter Wert für den Kohlenoxydgehalt der Luft, der einer für den Gehalt von 0—1 $^0/_{00}$ konstruierten Kurve zu entnehmen ist. Beträgt der Gehalt in der Luft mehr als 0,2 $^0/_{00}$, so bleiben in dem damit geschüttelten Blut nach Zusatz eines Reduktionsmittels die beiden Absorptionsstreifen bestehen.

Nachweis von p-Phenylendiamin in Haarfärbemitteln. R. Sendtner[1]) hatte bereits früher darauf hingewiesen, dass p-Phenylendiamin als Haarfärbemittel in den Handel gebracht wird. Es gehört in die Gruppe jener Substanzen, die E. Erdmann[2]) unter dem gemeinsamen Namen Ursol zur Rauchwarenfärberei vorgeschlagen hatte, und die sämtlich durch Oxydation in dunkel gefärbte Körper von Farbstoffeigenschaften übergehen. Vor der Anwendung des p-Phenylendiamins zur Färbung des menschlichen Haares hatte schon Erdmann selbst gewarnt, und Sendtner bestätigte die giftigen Eigenschaften, die sich im Hervorrufen von Kopfhaut-Ekzemen äussern. Das Mittel ist also zu beanstanden.

Zum Nachweis des p-Phenylendiamins in Haarfärbemitteln empfiehlt ein Anonymus[3]), das betreffende Mittel mit etwas Schwefelammonium zu versetzen und mit Äther auszuschütteln. Das nach Abdunsten des Äthers erhaltene p-Phenylendiamin lässt sich leicht sublimieren. Man erhält es dabei in farblosen Kristallen, die meist etwas unter 140° schmelzen und folgende Reaktionen geben. Die salzsaure Lösung gibt, mit Natriumhypochlorit im Überschuss gekocht, einen weissen, flockigen Niederschlag von Chinondichlor-diimid, das aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° C. kristallisiert. — Mit Schwefelwasserstoffwasser und Eisenchlorid gelinde erwärmt, färbt sich die salzsaure Lösung violett unter Bildung von Lauth's Violett. Wird schliesslich eine sehr verdünnte, schwach saure Lösung von p-Phenylendiamin und Anilin mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht Blaufärbung (Indamin-Reaktion).

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 4, 301.
[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 424.
[3]) Zeitschrift d. allgem. österreichischen Apothekervereins 43, 6.

Bestimmung von Kolophonium neben Fettsäuren. Zur Lösung ›ser Aufgabe gilt das Verfahren von Twitchell[1]) zur Zeit als das ıuchbarste. Doch haften ihm nach D. Holde und Marcusson[2]) hlerquellen an, die zu erheblichen Fehlern führen können. Haupt- ılerquelle ist die nie vollständig gelingende Veresterung der Fett- ıren. ferner die Gegenwart unverseifbarer Stoffe im Kolophonium, vie schliesslich die Löslichkeit von Harzbestandteilen in sauren wäss- en Flüssigkeiten. Ihre Wahrnehmungen führten die Verfasser zur sarbeitung einer neuen Methode, die eine Kombination der bisher kannten darstellt, insofern die nach Twitchell's Verfahren ab- ›chiedenen rohen, insbesondere durch nicht veresterte Fettsäuren ver- reinigten Harzsäuren einer weiteren Analyse nach Gladding's Ver- ıren[3]) unterworfen werden. Wegen der Einzelheiten der sehr aus- ırlichen Arbeitsvorschrift muss auf das Original verwiesen werden.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl liegen eine ızahl zum Teil älterer Mitteilungen vor[4]), über die ich im Nach- henden berichte.

Bei der grossen Verwandtschaft, welche der Phosphor namentlich m Sauerstoff besitzt, liegt es auf der Hand, dass sich der Gehalt des osphoröls an elementarem Phosphor bei der Aufbewahrung des Öls nur teilweise gefüllten Gefässen und beim häufigen Öffnen derselben ·twährend vermindern muss. Da nun aber der Wirkungswert solcher sungen auf ihrem Gehalt an elementarem Phosphor beruht, so ist es sentlich, die Menge des noch nicht gebundenen oder oxydierten Phos- ors in den Ölen zu kennen.

Schon früher hat Seyda[5]) eine Methode zur Bestimmung des ıosphors in Ölen veröffentlicht, doch gelangt bei derselben ausser dem ementaren Phosphor auch der gebundene mit zur Wägung.

Auf Veranlassung von E. Schmidt hat es nun H. Ekroos[6])

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **34**, 763; **38**, 265.
[2]) Mitteilungen der Technischen Versuchsanstalten Berlin **20**, 40; durch hem. Zentralblatt **73**, II, 233.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 585.
[4]) Vergl. auch diese Zeitschrift **43**, 465.
[5]) Pharm. Zentralhalle **38**, 152; vergl. diese Zeitschrift **38**, 63.
[6]) Archiv d. Pharmazie **236**, 627.

unternommen, Versuche darüber anzustellen, in welcher Weise man den elementaren Phosphor am einfachsten und sichersten im Phosphoröl bestimmen könnte.

Der Verfasser versuchte zunächst, den Phosphor durch Einwirkung von Brom oder Jod in die Pentahalogenverbindung überzuführen, diese alsdann durch Wasser in Halogenwasserstoff und Phosphorsäure zu zerlegen und letztere Magnesiumpyrophosphat zu wägen, doch erhielt er auf diese Weise nur etwa die Hälfte des in dem Versuchsöl enthaltenen Phosphors. Auch Methoden, welche auf der Destillation des Phosphors mit Wasserdämpfen beruhen, ergaben kein besseres Resultat.

Das Ergebnis der vom Verfasser ausgeführten Versuche lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Das Oleum phosphoratum enthält einen Teil des aufgelösten Phosphors in elementarer Gestalt, einen anderen Teil in einer Verbindungsform, welche durch Brom und durch Salpetersäure gar nicht oder doch nur sehr unvollständig oxydiert wird und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

2. Die Menge des gebundenen Phosphors wächst mit der Dauer der Aufbewahrung.

3. In welcher Weise der Phosphor in dem Phosphoröl gebunden ist, konnte durch die bisherigen Versuche mit Sicherheit nicht ermittelt werden. Es gewinnt jedoch den Anschein, als ob er in Verbindung mit den Fettsäuren getreten ist.

4. Das Vorrätighalten von Oleum phosphoratum in den Apotheken muss für unzulässig erklärt werden.

Konrad Stich[1]) hat geprüft, ob sich die Mitscherlich'sche Methode zur Bestimmung des Phosphors in Ölen verwenden lässt. Durch Oxydation des Dampfdestillates und Bestimmung der so erhaltenen Phosphorsäure erhielt er ganz unbrauchbare Resultate. Bessere Resultate erhält man, wenn man die Benzollösung des Öles mit Azetonsilberlösung fällt und den entstandenen Niederschlag oxydiert. Für den qualitativen Nachweis des Phosphors kann man dieses Verfahren nicht anwenden, da Lebertran zum Beispiel schon mit dem Reagens für sich eine schwarze, phosphorfreie Fällung gibt. Was den qualitativen Nachweis von Phosphor in Ölen nach der Mitscherlich'schen Methode anlangt, so erhält

---

1) Wiener klinische Wochenschrift 14, 177; durch Chemiker-Zeitung 25, R. 96.

man nach dem Verfasser bei Anwesenheit von 0,2 *mg* Phosphor in 100 *g* Öl noch ein schwaches, momentanes Leuchten, sobald man durch Lüften des Destillationsrohres Luft zutreten lässt. Luft, Licht und Ranzigkeit des Öles scheinen auf die Haltbarkeit sehr verdünnter Phosphorlösungen von geringem Einfluss zu sein, da man die qualitative Reaktion auch nach wochenlangem Aufbewahren noch in derselben Intensität beobachten kann. Der Verfasser nahm beim Aufbewahren von mit Phosphoröl zur Hälfte gefüllten Gefässen eine gelbe amorphe Ausscheidung wahr, die teils aus einer besonderen Modifikation des amorphen Phosphors, teils aus niederen Oxydationsstufen des Phosphors besteht. Stich stellte schliesslich noch fest, dass konzentrierte Phosphoröle, das heisst solche, die 1 $^0/_0$ Phosphor enthalten, einen Verlust an Phosphor erleiden: 1) durch Oxydation, 2) durch Bildung von gelbem Phosphor, 3) durch Verdunstung beim Auflösen; diesen Verlust kann man vermeiden, wenn man beim Lösen Druckflaschen anwendet.

Zum qualitativen Nachweise von Phosphor im Phosphorlebertran empfiehlt Max Kassowitz[1]) folgendes Verfahren: Man erhitzt das zu prüfende Öl in einem Reagensglase in einem dunkeln Raume über einer kleinen Flamme; wendet man alsdann das Glas von der Lampe weg dem Dunkeln zu, so beobachtet man bei Gegenwart von elementarem Phosphor ein Leuchten der Flüssigkeitsoberfläche. Auf diese Weise gelang es dem Verfasser, in einem Lebertran, der 14 Jahre alt war, Phosphor nachzuweisen, die Reaktion trat auch noch bei einer einmal benutzten Probe ein, wenn sie mehrere Tage offen an der Luft gestanden hatte.

Adolf Fränkel[2]) teilt zahlreiche Analysenresultate mit, aus denen mit Sicherheit hervorgeht, dass ölige Phosphorlösungen beim Aufbewahren in nur teilweise gefüllten Gefässen eine stetige Abnahme des Phosphorgehaltes zeigen, indem sich der Phosphor in Berührung mit dem Luftsauerstoff zu Phosphorsäure (neben Spuren phosphoriger Säure) oxydiert.

Über die Bestimmung des freien Phosphors in Phosphoröl berichtet Paul Gerlinger[3]) in einer interessanten und ausführlichen Abhandlung. Die vom Verfasser angewandte Methode gründet sich auf die Beobachtung, dass eine Lösung von Phosphor in Öl, welche unter ge-

---

1) Wiener med. Presse **42**, 208; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 53.
2) Chem. Revue über die Fett- und Harz-Industrie 8, 167.
3) Zentralbl. f. innere Medizin **28**, Sonderabdruck.

wöhnlichen Umständen im Dunkeln nicht leuchtet, beim Erwärmen plötzlich aufleuchtet, und dass die Temperatur, bei welcher das Aufleuchten stattfindet um so höher ist, je weniger Phosphor die Lösung enthält. Gerlinger erklärt diese Erscheinung in folgender Weise: Die Dampfspannung des Phosphors in verdünnter Öllösung ist unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen nicht gross genug, um eine für das Auge wahrnehmbare Verdampfung des Phosphors zu verursachen. Sobald aber, infolge einer Steigerung der Temperatur oder einer Verminderung des Luftdruckes, diese Dampfspannung dem Luftdruck gleich wird, tritt starke Verdampfung und Leuchten ein. Es ist selbstverständlich, dass unter sonst gleichen Umständen die Dampfspannung mit der Konzentration der Phosphorlösung wächst.

Als Untersuchungsobjekte benutzte der Verfasser frisch bereitete Lösungen von Phosphor in Sesamöl im Verhältnis von 1 : 500 bis 1 : 700, welche er durch Verdünnung mit dem gleichen Öl auf die gewünschte Stärke brachte. Zu seinen Versuchen benutzte der Verfasser Reagensgläser, deren Boden nach innen aufgezogen war, so dass zwischen Glaswand und dem nach innen aufgezogenen Boden eine Rinne von etwa 1,5 *mm* entstand. In diese Rinne bringt man mittels eines Kapillarröhrchens einige Tropfen des zu prüfenden Öles in der Weise, dass es in der Rinne einen geschlossen Ring von etwa 1,5 *mm* Höhe bildet. Man befestigt nun das Reagensglas dicht neben dem Thermometer so, dass der Ölring mit der Mitte der Quecksilberkugel in gleiche Höhe zu stehen kommt, und taucht Glas und Thermometer 2 bis 3 *cm* tief in ein Quecksilberbad ein, indem man dafür sorgt, dass die Luft aus der Höhlung im Boden des Reagensglases austreten kann, so dass diese ganz mit Quecksilber gefüllt wird. Man erhitzt in einem dunkeln Arbeitsraume das Quecksilberbad so, dass die Temperatur langsam und regelmäfsig steigt, und liest sie ab, sobald sich das Aufleuchten des Öls zeigt; alsdann liest man auch den Barometerstand ab. Da nun, wie oben erwähnt, die so ermittelten Temperaturen für ein Phosphoröl von gegebener Konzentration mit dem Luftdruck schwanken müssen, ist es um vergleichbare Resultate zu erhalten nötig, die abgelesene Temperatur durch eine Korrektur immer auf gleichen Druck zu reduzieren. Zu diesem Zweck hat Gerlinger eine sehr sinnreiche Vorrichtung (deren Beschreibung hier zu weit führen würde) konstruiert, welche es ermöglicht, eine Quecksilbersäule zu messen, deren Höhe in Millimetern von dem abgelesenen Barometerstande abzuziehen ist. Der Verfasser

hat in der angedeuteten Weise eine grössere Anzahl von Bestimmungen ausgeführt, aus denen hervorgeht, dass innerhalb der eingehaltenen Grenzen für ein gegebenes Phosphoröl die Erhöhung der Leuchttemperatur als der des Luftdrucks direkt proportional angesehen werden kann, und dass für einen Druckunterschied von 1 *mm* Quecksilber der Temperaturunterschied im Mittel 0,06 ^{0} beträgt. Bezeichnet man die abgelesene Temperatur mit t, den Luftdruck mit b, so ist die auf den normalen Druck von 760 *mm* Quecksilber bezogene Temperatur tn:

$$tn = t + (760 - b)\ 0{,}06,$$

wobei der zu t addierte Ausdruck positiv, wenn $b < 760$, negativ, wenn $b > 760$ ist.

Die Genauigkeit der Bestimmungen nimmt ab mit steigender Verdünnung des Phosphoröls, weil hierbei nicht nur gleichen Temperaturunterschieden immer grössere Konzentrationsunterschiede entsprechen, sondern auch die Ablesungen weniger gut mit einander übereinstimmen. Die Methode ist nicht anwendbar, wenn die zu untersuchenden Phosphoröle Spuren von Äther, Schwefelkohlenstoff, vielleicht auch Spuren anderer Körper enthalten, indem hierdurch das Leuchten beeinflusst wird; es tritt in solchen Fällen sehr schwach, manchmal kaum sichtbar auf, und bei einer niedrigeren als der erwarteten Temperatur.

Der Verfasser hat ferner noch festgestellt, dass Phosphoröle mit einem Gehalt von 1:6000 bis 1:10000 nach sechs Wochen noch den ursprünglichen Gehalt an freiem Phosphor aufwiesen, obgleich sie ohne besondere Vorsichtsmafsregeln aufbewahrt waren. Dagegen leuchtete ein sechs Monate altes, aus einer Apotheke stammendes Öl von einer ursprünglichen Konzentration 1:10000, dessen Leuchttemperatur bei etwa 93 ^{0} hätte liegen müssen, bei 170 ^{0} noch nicht; die Haltbarkeit dieser Präparate scheint danach nicht unbegrenzt zu sein, aber doch die gewöhnliche Gebrauchsdauer zu überschreiten.

Im Anschluss an Vorstehendes berichte ich noch über eine allgemeine Methode zur Bestimmung von Phosphor in Lösungen, die A. C. Christomanos[1]) angegeben hat. Die Methode beruht darauf, dass beim Schütteln von Phosphorlösungen mit wässriger Kupfernitratlösung sich zunächst Verbindungen von Phosphor mit Kupfer bilden, deren Zusammensetzung von den Versuchsbedingungen abhängt. Die Phosphor-

---

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **41**, 305.

[illegible] werden mit Brom versetzt und [illegible] wird durch Salpetersäure eine völlige Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure bewirkt.

Die Bestimmung wird in der Weise vorgenommen, dass die in einem [illegible] befindliche Lösung des Phosphors in Äther oder Benzol mit einem [illegible] Überschuss [illegible] geschüttelt wird, [illegible] die Flüssigkeit [illegible]. Man erhitzt [illegible] auf dem Sandbade [illegible] bis [illegible] Färbung [illegible] bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, verdünnt, macht stark ammoniakalisch und fällt mit Magnesiamixtur.

Der Verfasser fand statt 0,1[illegible] g angewandten Phosphors [illegible], statt 0,1[illegible]15 0,1[illegible]1[illegible] und statt 0,022 0,02192 g wieder. In einer zweiten Abhandlung bespricht Christomanos[1] die Löslichkeit des Phosphors in Äther und Benzol. Er bediente sich bei seinen Löslichkeitsbestimmungen zur Feststellung des Gehaltes Lösungen der eben beschriebenen Methode und erhielt dabei wesentlich bessere Ergebnisse, als wenn er den ungelösten Phosphor zurückwog oder den gelösten Phosphor nach Verdunsten des Lösungsmittels zur Wägung brachte. In Bezug auf die speziellen Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen, auf die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen, sowie hinsichtlich der Eigenschaften der Lösungen von Phosphor in Benzol und Äther muss ich auf die Angaben des Originals verweisen.

---

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Eiweiss-Spaltungsprodukte. Die als Spaltungsprodukte der Eiweisskörper besonders interessanten Amine der Fettreihe, die man früher als Fäulnis-Alkaloide bezeichnet hat, die aber, wie aus neueren Untersuchungen hervorgeht, ebensowohl durch enzymatische Prozesse als durch Bakterien gebildet werden können, lassen sich nach J. Otori[2]) dadurch leicht charakterisieren, dass sie meist mit der Pikrolonsäure schwer lösliche Verbindungen bilden. Derartige Verbindungen werden gebildet

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **45**, 132; vom Verfasser eingesandt.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **43**, 305.

ı Penta- und Tetramethylendiamin, Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-
in, Äthyl-, Diäthyl- und Triäthylamin, Betaïn, Cholin, Neurin und
sin.

A. Loewy und C. Neuberg[1]) haben speziell für die Diamine
·h ein besonderes Verfahren ausgebildet, indem sie zeigen, dass zu
·en Identifizierung sich die durch Phenylisocyanat in ätherischer
sung gebildeten Harnstoffe eignen. Löst man die trockenen Phenyl-
ınatverbindungen in Pyridin und fällt die gesättigte Lösung mit
eton aus, so fällt momentan das Tetramethylenderivat aus, während
andere Verbindung sich erst nach Stunden abscheidet, wodurch man
beiden Verbindungen trennen kann. Von dem bei der Darstellung
wässriger Lösung ihnen anhaftenden Diphenylharnstoff kann man sie
rch Auskochen mit Alkohol befreien. Für das Cholin speziell hat
W. Allen[2]) eine Methode zum Nachweis in Blut und Zerebro-
nalflüssigkeit ausgearbeitet. Er mischt 10--20 *cc* der Flüssigkeit
t 4—6 Volumen 96-prozentigem Alkohol, filtriert nach zwei Stunden,
ıcknet das Filtrat bei 30—40°, extrahiert mit 3 *cc* absolutem Alkohol,
ıcknet das filtrierte Extrakt, extrahiert noch einmal ebenso mit 1,5 *cc*
solutem Alkohol, setzt zu dem Rückstand 0,8 *cc* Wasser und dialysiert
Stunden gegen 4 *cc* destilliertes Wasser. Die erhaltene, klare, wäss-
e Lösung wird in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft, der
ckstand mit einem Tropfen Wasser aufgenommen und tropfenweise
t einer nahezu gesättigten Lösung von Jod in 30-prozentigem Alkohol
·setzt. Bei Gegenwart von Cholin zeigt sich eine rötlich-braune Fällung
er Färbung, welche ein Überschuss von Jodlösung oder längeres
·hen zum Verschwinden bringt. Normales Blut zeigt die Reaktion
ht, 0,001 *g* Cholin ruft sie hervor.

**Zur quantitativen Bestimmung der Zellulose in Nahrungsmitteln
d Fäzes** verfahren Oscar Simon und Hans Lohrisch[3]) in
gender Art: 10 *g* der bei 100° getrockneten, fein gepulverten Substanz
rden in 50-prozentiger Kalilauge eine Stunde im kochenden Wasser-
l digeriert und darauf erkalten gelassen. Bei Zusatz von 3—4 *cc*
ısserstoffsuperoxyd tritt eine neuerliche Erhitzung ein; wenn noch
gelöste Brocken vorhanden sind, so genügt ein weiteres Verweilen von

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **43**, 355.
[2]) Journal of Physiol. **31**, 56.
[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **42**, 55.

$^1/_2$—$^3/_4$ Stunden im kochenden Wasserbad, um die letzten Reste zu lösen und die Lösung zu entfärben. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit dem halben Volumen 96-prozentigen Alkohols versetzt, wobei man, um eine gleichmäſsige Mischung zu erzielen, eventuell 6—7 *cc* konzentrierte Essigsäure zusetzt. Die als feines Pulver ausfallende Zellulose wird zunächst auf einem Saugfilter gesammelt, dann mit viel Wasser in ein Becherglas zurückgespült, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit verdünnter Essigsäure, Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.

Untersuchung der Aschen. Zu der früher mitgeteilten Säuregemisch-Veraschung[1]) hat A. Neumann[2]) einige Nachträge veröffentlicht. Er benutzt zum Einfliessenlassen einen Tropftrichter, dessen Rohr im Knie zweimal gebogen ist, so dass der Trichter seitlich vom Kolben stehen kann. Milch wird mit dem vierten Teile konzentrierter Salpetersäure im Veraschungskolben gemischt und dann auf einem Baboblech mit starker Flamme eingedampft. Die Veraschung muss stets mit kleiner Flamme vorgenommen werden, erst am Ende darf man die Hitze steigern, damit man nicht zwecklos zu viel Säuregemisch verdampft.

Bei der Eisenbestimmung empfiehlt es sich, eine stärkere Thiosulfatlösung (40 *g* pro Liter) herzustellen und von dieser Stammlösung immer für den Gebrauch entsprechend zu verdünnen. Enthält die Asche Erdalkaliphosphate, so muss man bei der Neutralisation mit Ammoniak Lackmuspapier verwenden. Zur Titration darf die Flüssigkeit nur ganz schwach sauer sein.

Bei der Phosphorsäurebestimmung muss man die Menge des verbrauchten Säuregemisches kennen, denn es soll sich in der Flüssigkeit der fünfte Teil einer 50-prozentigen Ammonnitratlösung befinden.

Bei der Salzsäurebestimmung ist zur Entfernung der gebildeten Blausäure bei stickstoffhaltigen Stoffen das Erhitzen des Destillates noch $^1/_2$ Stunde fortzusetzen.

Bei der Bestimmung der Bilanz von Säuren und Basen in tierischen Flüssigkeiten vermeidet F. Moritz[3]) die Störung, welche

1) Diese Zeitschrift **42**, 791.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **43**, 32.
3) Deutsches Archiv f. klin. Medizin **80**, 408.

Phosphate und Salze alkalischer Erden verursachen, dadurch, dass er ein gleiches Volumen konzentrierter Kochsalzlösung zusetzt. Die störende Gegenwart von Kalksalzen kann durch das gegen Phenolphtaleïn neutral reagierende Natriumoxalat vermieden werden. Die Titration wird am besten in stark abgekühlten Flüssigkeiten vorgenommen. Zu 10 *cc* Harn setzt Moritz 4 *cc* $^{n}/_{2}$-Natriumoxalatlösung und 15 *cc* konzentrierte Kochsalzlösung hinzu.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Zur Zerstörung der organischen Substanz bei dem Nachweis von Metallgiften in gerichtlichen Fällen schlägt A. Grigorjew[1]) folgendes Verfahren vor. Das getrocknete und zerschnittene Untersuchungsobjekt wird in Portionen von 10 *g* zunächst mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, bis feste Partikel nicht mehr wahrgenommen werden können. Dann lässt man erkalten, fügt 10 *cc* rauchende Salpetersäure hinzu, erwärmt, bringt das Gemenge, nachdem man dasselbe Quantum Salpetersäure nochmals hinzugegeben hat, bei beginnendem Schäumen in einen Kjeldahlkolben mit langem Hals und kocht unter Zusatz von wiederum 10 *cc* Salpetersäure, bis die Flüssigkeit eine weingelbe Farbe angenommen hat. Wenn rotbraune Dämpfe nicht mehr auftreten, und die Flüssigkeit beim Erkalten farblos wird, ist — auch wenn weitere Portionen des Untersuchungsmaterials zu der Reaktionsflüssigkeit, unter Zusatz von rauchender Salpetersäure in Portionen von 1—2 *cc*, hinzugefügt wurden — die Zerstörung der organischen Substanz vollkommen beendet.

Die mit Wasser verdünnte Lösung wird bis zur Entfernung der letzten Spuren von Salpetersäuredämpfen erhitzt und, nachdem so viel Wasser zugegeben ist, dass der Gehalt an Schwefelsäure ungefähr 3,3 $^{0}/_{0}$ beträgt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, um die Schwefelmetalle zu fällen; doch kann man auch einen aliquoten Teil der Flüssigkeit vorher im Marsh'schen Apparat auf Arsen prüfen.

Den chemischen Nachweis des Digitalins hat C. Binz[2]) einer

---

[1]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **29**, 74; durch Chem. Zentralblatt **76**, I, 771.

[2]) Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. **12**, 337.

Untersuchung unterzogen und gefunden, dass bei gründlicher Reinigung der zu prüfenden Substanz sich sowohl die Trapp'sche Reaktion als auch die von Grandeau zum Aufsuchen des Digitalins und des Digitaleïns eignen, so dass ein Fehlen dieser Reaktion auch das Vorhandensein der genannten Alkaloide ausschliesst. Dagegen ist ihr positiver Ausfall durchaus nicht eindeutig, denn die Grandeau'sche Reaktion geben auch Helleboreïn, Strophantin, Konvallamarin, Erythrophleïn, Evorymin, Zyklamin, Delphinin, Saponin, Salizin, Amygdalin, Benzaldehyd, Peronin, Terpentinöl, Terpinhydrat, Abietinsäure, Kampfer, Menthol, Kubebin, Solanin, Veratrin, Zytisin, Bruzin und Agarizin; die Trapp'sche Reaktion zeigen auch Helleboreïn, Strophantin, Szillotoxin, Konvallamarin, Zyklamin, Delphinin, Saponin, Rizin, Morphin, Heroin, Peronin, Strychnin, Bruzin, salzsaures Anilin und Phenazetin.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

In dem Berichte des internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1906[1]) wird darauf hingewiesen, dass im Jahre 1905 bedeutende Arbeiten auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmung ausgeführt sind, und zwar betreffen diese die Elemente Chlor, Natrium, Gadolinium, Jod, Kadmium, Kalium, Kohlenstoff, Silizium, Stickstoff, Strontium, Tellur und Thorium. Da diese Arbeiten aber noch nicht endgültig abgeschlossen sind, und es sich zum Teil um Elemente handelt, die wie Chlor und Stickstoff zur Berechnung der Atomgewichte anderer Elemente benutzt sind, und so weitere Änderungen in den Atomgewichtszahlen nach sich ziehen würden, schlägt die Kommission vor, für das Jahr 1906 noch die Atomgewichtstabelle von 1905 beizubehalten, da auch die vorliegenden Neubestimmungen keine erhebliche Änderung der Werte ergeben. Voraussichtlich wird in Kürze eine gründliche Revision der Atomgewichtstabelle, die unter Berücksichtigung aller neueren Arbeiten ausgeführt wird, möglich und nötig sein. Die auf der Grundlage Wasserstoff = 1 berechnete Tabelle wird von nun an, dem Wunsche der Mehrheit des Ausschusses gemäss, in Wegfall kommen.

[1]) Ber. d. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 6.

Vergleichende Untersuchung über die Aufschliessung von arsen-, antimon- und schwefelhaltigen Erzen im Chlor- und Brom-(Kohlensäure-)Strome zum Zwecke der quantitativen Analyse.

Von

Ernst Schäfer, Diplom-Ingenieur.

I.

Die Aufschliessung vieler natürlicher Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen durch Chlorgas ist einer der wenigen Prozesse in der quantitativen Analyse, die fast in allem ihre erste Form beibehalten haben, trotzdem sie seit alter Zeit beliebt und für gewisse Zwecke unentbehrlich sind. Seit der Einführung durch Berzelius und der Vertiefung durch Heinrich Rose sind beinahe hundert Jahre vergangen, ohne dass man von einer prinzipiellen Abänderung oder einer wichtigen Verbesserung der Chlor-Aufschliessung gehört hat. Nichts spricht mehr für die Vortrefflichkeit dieser Methode. Denn erst müssen Mängel zu beseitigen sein, wenn ein Bedürfnis nach Verbesserung bestehen soll; fehlen diese, so hat man keinen Grund, vom Bewährten abzugehen. Die Aufschliessung im Chlorstrome hat eben in der von Rose festgelegten Art und Weise nie etwas zu wünschen übrig gelassen, wenigstens in den Fällen, in welchen man sich ihrer bediente.

Angesichts der guten Dienste, die das Brom in der analytischen Chemie leistet, hat in neuerer Zeit A. Brand[1]) vorgeschlagen, dasselbe statt Chlorgas beim Aufschliessen schwer zersetzbarer Sulfide zu verwenden, und zwar in Form von Bromstangen, das heisst in Kieselgur absorbiert. Dieser Vorschlag wurde bald darauf von Jannasch[2]) weiter ausgearbeitet und als vollkommener und glücklicher Ersatz für

1) Diese Zeitschrift **26**, 222 (1887).

2) Journ. f. prakt. Chem. (2) **40**, 230 u. 237; diese Zeitschrift **33**, 67.

das alte Verfahren hingestellt. Es bieten ja die physikalischen Eigenschaften des Broms gegenüber denen des Chlorgases viele bequeme Operationen, die es ihm ermöglicht haben, bei manchen analytischen Prozessen das Chlor vollständig zu verdrängen. Im allgemeinen hat Brom geringere Reaktionsfähigkeit als Chlor, ein Umstand, der in der quantitativen Analyse mitunter gerade von Vorteil ist. Die Neuerung Jannasch's musste daher jedem Analytiker von vorn herein sympathisch erscheinen und Veranlassung geben, damit wenigstens eine Probe zu machen. Es ist nun höchst auffallend, dass trotz der Entschiedenheit, mit welcher Jannasch für die Brom-Methode eintrat, von den vielen seit jener Zeit erschienenen Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie — ausgenommen Jannasch's »Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse« — kaum eine Notiz von dem neuen Verfahren genommen ist. Es schien also dieser Vorschlag wenig Widerhall gefunden zu haben.

Trotzdem wäre es am Platze gewesen, zu den Ausführungen Jannasch's Stellung zu nehmen, da er allerlei Mängel an der alten Chlormethode festgestellt und dadurch zum erstenmal das bewährte Verfahren einigermafsen in Misskredit gebracht hat. Hatte sich beispielsweise Post[1]) in der günstigsten Weise über die Methode von Rose geäussert: »bei der Wichtigkeit, welche die Analyse durch Chlor gerade bei den Fahlerzen und einigen anderen blei- und antimonhaltigen Verbindungen besitzt, mag es gestattet sein, hier näher auf die schöne, zuerst von Berzelius angegebene Methode einzugehen«, so gibt es keinen offensichtlicheren Widerspruch, als wie Jannasch[2]) darüber urteilt:

»Alle diese Trennungen können auch in einem Chlorstrom ausgeführt werden, allein die grösseren Schwierigkeiten und Mängel eines solchen Apparates, die im höchsten Grade lästigen Eigenschaften des Chlors und vor allem die Tatsache, dass die unter den gegebenen Versuchsverhältnissen gebildeten Chloride des Bleis, Kupfers, Zinks und besonders des Eisens viel flüchtiger sind als die korrespondierenden Bromide, sich also äusserst leicht dem Arsen etc. beimengen, sprechen zur Genüge zu Gunsten der Brommethode, welche daher im Vergleich zu jener nicht nur einfacher und angenehmer, sondern auch rationeller und genauer ist, weshalb das Chlorverfahren immer seltener Anwendung

---

1) Chemisch-technische Analyse 1882, S. 280.
2) Prakt. Leitf. d. Gew.-Anal. 2. Aufl., S. 224.

findet«. — Der Schlusssatz dieser Stelle deckt sich allerdings nicht ganz mit den tatsächlichen Verhältnissen; die Vorzüge des Bromverfahrens sind aber hier so unzweideutig ausgesprochen, dass es unerklärlich erscheinen muss, dass diese Kritik Jannasch's von keiner Seite weder Zustimmung noch Widerspruch gefunden hat. umsomehr als es sich um eine nicht nur für wissenschaftliche und Übungs-Zwecke wichtige, sondern auch um eine für die Technik wertvolle Methode handelt.

Veranlasst durch ein Preisausschreiben der chemischen Abteilung an der K. Technischen Hochschule in München und bei der weiteren Ausführung von Professor Lipp in dankenswerter Weise unterstützt, suchte ich auf vergleichendem Wege festzustellen, in wie weit Jannasch's Urteil über die alte Methode und über die Vorzüge der Anwendung von Brom zutreffend ist. Eine derartige Entscheidung konnte aber nur dann überzeugende Kraft und praktischen Wert besitzen, wenn über sämtliche Erscheinungen bei diesem Prozesse vollständige Klarheit geschaffen war. Es ergab sich daher von Anfang an die Notwendigkeit, die Untersuchung in möglichst allgemeiner Weise durchzuführen. Waren einmal die Gesetzmäfsigkeiten bei derartigen Aufschliessungen festgestellt, so waren die Grundlagen einer zuverlässigen Beurteilung und sicheren Entscheidung der Frage gegeben. Im günstigen Falle musste die Aufgabe zu den dankbarsten und lohnendsten der quantitativen Analyse gehören, da sich auf Grund genauer Prüfungen und plausibler Erklärungen sofort wichtige und praktisch verwertbare Konsequenzen ergeben konnten.

II.

Im Handbuche der analytischen Chemie von Heinrich Rose[1]) finden sich sehr ausführliche Angaben über die Aufschliessung schwefelhaltiger Mineralien im Chlorstrom. Es sind dies meist Resultate der überaus zahlreichen und eingehenden Untersuchungen, welche den genialen Forscher vielleicht die meiste Zeit seiner fruchtbaren Tätigkeit auf dem Gebiete der Mineralienanalyse beschäftigt haben. Bekanntlich verdanken Mineralogie und analytische Chemie den Arbeiten von Heinrich Rose einige der wertvollsten Aufschlüsse über die wichtigeren Sulfide und ähnliche Gattungen, die ihm einen dauernden Platz unter den ersten Grössen geschaffen haben; auch er zählt zu den Altmeistern der Chemie. Aus diesen Gründen dürften seine Ausführungen, die

[1]) 6. Aufl. 1871. S. 479—489.

übrigens durch eine fast hundertjährige praktische Anwendung sanktioniert sind, als in jeder Hinsicht tadellos und unumstösslich angesehen werden; ich durfte ohne Kontrolle auf ihnen weiterbauen und mich auf sie beziehen.

So befriedigend und gründlich aber Rose's Angaben über diesen Gegenstand sind, so war für meinen Zweck daran noch etwas zu ergänzen; in dem ganzen, über zehn Druckseiten ausfüllenden Artikel über die Zerlegung der Schwefelmetalle durch Chlorgas sind nur Tatsachen konstatiert, die Resultate der Untersuchungen und die Fälle der Anwendbarkeit für die Praxis angegeben. Eine nähere Begründung, welche die Verschiedenheit der einzelnen Mineralien im Verhalten gegen Chlorgas erklärt und auf allgemeinere Tatsachen zurückführt, war allerdings hier nicht nötig; sie konnte jedoch nicht entbehrt werden, wenn es sich um eine vergleichende Untersuchung und Beurteilung zweier Aufschliessungsmethoden handelte.

Noch mehr Ergänzungen waren notwendig zu den Angaben Jannasch's über das Aufschliessen mit Brom, die im Zusammenhange im »Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse«[1]) wiedergegeben sind. Hier ist nur eine bestimmte Anzahl von Beispielen berücksichtigt, ohne Andeutung, wie sich die Aufschliessung bei den übrigen Schwefelmetallen gestaltet. Sehr genau sind zwar die Einzelheiten und Regeln für die Vorbereitung und die Ausführung der Versuche dargelegt, doch genügt dies nicht, um einen Einblick in das innere Wesen des Vorgangs zu gewinnen.

Dieser Umstand machte es im Verein mit weniger wichtigen Gründen notwendig, sämtliche Untersuchungen, von denen bei Rose und Jannasch die Rede ist, nachzuprüfen. Damit sollte also erreicht werden, für möglichst viele Fälle das Gemeinsame herauszufinden, und hierfür eine einfache Beziehung aufzustellen. Die hierzu ausgeführten Versuche waren orientierend, brauchten also nicht mit abgewogenen Mengen gemacht zu werden.

Ich bediente mich von Anfang an des Rose'schen Apparates mit der Abänderung, dass ich statt einer Kugelröhre eine einfache Kaliglasröhre (sogenanntes Verbrennungsrohr) wählte, die am einen Ende rechtwinklig ausgezogen und luftdicht mittels Korkstopfens in ein Péligot-Rohr eingesetzt war. Die Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen.

[1]) 2. Aufl. S. 219—239.

gleichmäfsig darauf verteilt, eingeführt. Diese Anordnung wird mehrfach empfohlen unter anderen von Classen[1]). Der von Jannasch konstruierte Einschliffapparat ist ohne Zweifel sehr handlich, dürfte sich jedoch wegen der Kostspieligkeit keiner grossen Beliebtheit erfreuen, abgesehen davon, dass er schwer zu reinigen ist, und das Glas wegen des leichten Einschmelzens von Substanzteilchen sehr bald seinen Glanz verloren hat. Auch beim Aufschliessen mit Brom genügt der einfache Apparat, nur ist öfteres Erneuern der Korkverbindungen nötig. Eine Erleichterung bietet die Kaliglasröhre in sofern, als man sich der Bromstangen bedienen kann, die am besten in ein Stück dünnes Glasrohr eingebracht — um Abbröckeln und Verunreinigung der Kaliglasröhre zu vermeiden — und hinter das Schiffchen geschoben werden. Durch einen etwas lebhaften Kohlensäurestrom wird leicht alles Brom ausgetrieben und kann die Zerzetzung bewirken. Nach dem Gebrauche kann die leere Kieselgurstange leicht mit Hilfe einer Pipette wieder mit sorgfältigst gereinigtem und getrocknetem Brom aufgefüllt und ohne weiteres neuerdings verwendet werden. Wird das Brom, wie Jannasch angibt, einem Zylinder oder einer Woulfe'schen Flasche entnommen, durch welche Kohlensäure geleitet wird, so ist ein stärkerer Gasstrom erforderlich, um in derselben Zeit gleiche Mengen von Bromdampf wegzuführen, wie bei Verwendung von Bromstangen.

Der Apparat zur Entwicklung von Chlorgas hat durch Winkler eine sehr brauchbare Verbesserung erfahren, indem die Benutzung des Kipp'schen Apparats unter Verwendung von Chlorkalkwürfeln ermöglicht wurde.[2]) Der von Rose angewandte Braunstein-Apparat ist natürlich schwieriger zu regulieren und verursacht viele Unannehmlichkeiten. Die Erleichterung und das rationellere Arbeiten, welches ein solcher Chlor-Entwicklungsapparat gewährt, hätten schon längst Veranlassung geben sollen, die Aufschliessung im Chlorstrom einer Revision zu unterziehen, insbesondere das Gebiet ihrer Anwendbarkeit zu erweitern. Freilich muss der Chlorkalkapparat vorzüglich schliessen, sonst hat man beständig Unannehmlichkeiten und Störungen; es ist gut, in die mittlere Kugel an der Verengung einige Glas- oder Tonplättchen einzulegen, um das Herunterfallen der Würfel zu verhindern. Ist der Apparat in Ordnung, so kann man leicht mit einem Kilogramm Chlorkalk-Würfel mehrere Wochen lang arbeiten.

---

[1]) Handbuch d. anal. Chemie 1900, S. 219; vergl. diese Zeitschrift **26**, 352.
[2]) Ber. d. deusch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 184.

An das erste, als Vorlage dienende Péligotrohr schliesst sich zweckmäfsig ein zweites an, auf das man eine mit befeuchtetem, langfaserigem Asbest gefüllte Röhre von der Form der Chlorkalziumröhren rechtwinklig aufsetzt. Glaswolle zu benutzen, ist deshalb nicht tunlich, weil dieselbe sehr leicht von Chlor angegriffen wird, wobei merkliche Mengen von Bleiverbindungen aus den Glasfäden herausgelöst werden. Steht kein Abzug zur Verfügung, so verbindet man das Asbestrohr mit einem Natronlauge enthaltenden Kölbchen, um den Überschuss von Chlor oder Brom aufzunehmen.

Das typische Beispiel für die Aufschliessung im Chlor- oder Bromstrome ist die Fahlerz-Analyse. Ich begann die Versuche mit der Zersetzung eines Fahlerzes aus Müsen (Siegener Land), von dem zirka 1 *g*, in gleichmäfsiger Dicke auf das ganze Schiffchen verteilt, zunächst mit Chlorgas, das mit Wasser gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorkalzium getrocknet war, behandelt wurde. Schon bei der Einführung des Erzes in die Chloratmosphäre, waren Veränderungen in der Farbe wahrzunehmen; ausserdem erwärmte sich der Teil der Röhre, wo das Schiffchen war, sehr stark. Sobald der Gasstrom etwas lebhafter ging, destillierten grosse Mengen dicker, weisser Dämpfe in die Vorlage über; in diesem Falle war die Absorption der Dämpfe selbst bei Anwendung zweier Péligotrohre unvollständig, und die zur Ableitung des Überschusses von Chlor dienende, mit feuchter Glaswolle gefüllte Röhre enthielt nach Beendigung des Versuches so viel Arsen, Antimon und Schwefelsäure, dass ich eine quantitative Absorption stark bezweifelte. Wie bei allen analytischen Prozessen durfte auch hier nur langsam und gleichmäfsig verfahren werden. Nachdem die erste heftige Reaktion nachgelassen hatte und die Röhre wieder kalt geworden war, wurde das Schiffchen vorsichtig erwärmt, so lange, bis nur noch rote Dämpfe von Eisenchlorid in die Vorlage übertraten. Nach zirka 1/2 Stunde seit Beginn der Reaktion wurde das Schiffchen herausgenommen und in einem Becherglase mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt. Bis auf einen sehr geringen Rückstand, der teilweise in Ammoniak löslich war, also Chlorsilber enthielt, ging alles in Lösung. Ich überzeugte mich, dass der Rückstand keinen Schwefel, kein Arsen und Antimon enthielt, indem ich ihn mit rauchender Salpetersäure oxydierte und mit Salzsäure eindampfte. Ein Teil wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser und dem Abfiltrieren von dem Rückstand auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum, auf Arsen, Antimon, Kupfer etc. mit Schwefel-

wasserstoff geprüft. In keinem Falle wurde eine Reaktion erhalten; das Fahlerz war somit quantitativ aufgeschlossen.

Eine andere Probe desselben Erzes wurde mit Brom im Kohlensäurestrom zersetzt. Für 1 *g* Substanz wurden zirka 10 *g* Bromstangen, deren Gehalt an Brom etwa 60—70 $^0/_0$ ist, in eine entsprechend längere Verbrennungsröhre eingebracht und ein langsamer Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet. Die Erwärmung der Röhre war bedeutend schwächer als beim ersten Versuch, die Reaktion also weniger energisch; nur wenn erwärmt wurde, konnte das Übertreten dicker Dämpfe beobachtet werden. Dabei destillierten auch rote Flüssigkeitströpfchen mit über, die in der Absorptionsflüssigkeit nicht verschwanden, sondern sich zu Boden setzten und bei näherer Untersuchung am Schlusse des Versuches sich als eine Verbindung von Brom mit Schwefel herausstellten, die nur sehr langsam von Wasser in Bromwasserstoff, Schwefel und Schwefelsäure zersetzt wird. Bei der Aufschliessung im Chlorstrom treten solche ölige Tropfen entweder gar nicht auf oder sie zersetzen sich bald zu Schwefelsäure und Salzsäure, ohne dass es zur Abscheidung von festem Schwefel kommt, wenigstens so lange freies Chlor in der Absorptionsflüssigkeit enthalten ist. Im weiteren Verlaufe wurde genau so verfahren wie beim ersten Versuche; nach einer halben Stunde wurde das Schiffchen herausgenommen und der Inhalt gelöst. Der Rückstand enthielt im Gegensatz zu früher noch zahlreiche unzerlegte Erzpartikelchen: diese Probe war also in $^1/_2$ Stunde nicht vollständig zersetzt. Eine andere Probe desselben Erzes enthielt auch nach einstündiger Behandlung noch unzersetzte Substanzteilchen, eine dritte Probe war dagegen nach zweistündiger Einwirkung vollständig zersetzt. Das wurde durch Prüfung des Rückstandes in der angegebenen Weise mit Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff festgestellt. — Die Fahlerzanalyse lässt sich demnach durch Brom im langsamen Kohlensäurestrom ebenso quantitativ bewerkstelligen wie mit Chlor, wenn auch viel längere Zeit dazu erforderlich ist.

Weitere Folgerungen, beziehungsweise Untersuchungen des Vorganges bei diesen Aufschlüssen konnten nur wenig Zweck haben, da es zu schwer war, bei einer so komplizierten Verbindung die Unterschiede der einzelnen Glieder in ihrem Verhalten dem Chlorgas oder Bromdampf gegenüber aufzufinden. Es mussten einfachere Formen gewählt werden, um einen Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen. Ich nahm daher zu den weiteren Untersuchungen die Grundformen der

Fahlerzbestandteile, also die Sulfide von Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen, Zink, Blei, oder weniger komplizierte Verbindungen dieser Sulfide untereinander, so Kupferkies, Arsenkies, Glanzkobalt und ähnliche Erze.

Da es mir anfangs nur auf Orientierung und Prüfung der Aufschliessungsfähigkeit ankam, trugen die folgenden Versuche nur qualitativen Charakter. Um Zeit und Material zu sparen, brachte ich manchmal in die Röhre zwei Schiffchen mit verschiedenen Erzproben und nahm dabei nur auf die Rückstände Rücksicht, nicht auf das Destillat. Selbstverständlich waren alle zur Verwendung kommenden Mineralien staubfein gepulvert und vollkommen trocken, ebenso wurde die Röhre nach jedem Gebrauche sorgfältig gereinigt und getrocknet. Ich wählte der Reihe nach folgende Mineralien: 1. Auripigment (Fundort unbekannt); 2. Antimonit (Wolfsberg, Harz); 3. Zinnober (Almaden); 4. Bleiglanz (Ural); 5. Kupferglanz (Cornwallis); 6. Kupferkies (unbekannt); 7. Schwefelkies (unbekannt); 8. Arsenkies (unbekannt); 9. Löllingit (unbekannt); 10. Zinkblende (Freiberg, Sachsen); 11. Kupfernickel (Wittichen, Schwarzwald); 12. Speiskobalt (Schneeberg, Sachsen); 13. Gersdorffit (Chladwing, Steiermark); 14. Ullmannit (Grenbach, Westfalen); 15. Bornit (Michella, Böhmen); 16. Rotgültigerz (Schemnitz, Ungarn); 17. Quecksilberfahlerz (Heuengrund, Ungarn); 18. Silberfahlerz (Müsen, Westfalen); 19. Kobaltfahlerz (Kaulsdorf, Thüringen); 20. Kobaltarsenkies (unbekannt); 21. Kobaltglanz (Tunaberg, Schweden).

Diese Mineralien wurden sämtlich mit Chlorgas und mit Bromdampf behandelt. Um für beide Verfahren gleiche Bedingungen herzustellen, liess ich den Chlorstrom bei $^1/_2$ *g* Substanz immer $^1/_2$ Stunde langsam darüber streichen, während der durch die Kohlensäure verdünnte Bromdampf in lebhafterem Tempo etwa 1 Stunde darüber geleitet wurde. Dabei wurde die Temperatur möglichst niedrig gehalten, so dass nur geringe Eisenmengen überdestillierten.

Es sollen hier nur die Unterschiede im Verhalten der Mineralien den beiden Aufschliessungsmitteln gegenüber und der Grad ihrer Zersetzbarkeit angegeben werden.

1. Gruppe: spielend leicht mit Chlor, etwas schwieriger mit Brom reagierten: a) die einfachen Sulfide von As, Sb und Fe; b) die Verbindungen dieser Sulfide mit basischen Metallen, also Fahlerz, Rotgültigerz, Bournonit. Die Zersetzung dieser Erze war immer von Wärmeentwicklung begleitet und innerhalb der angegebenen Zeit bei niederer Temperatur vollständig.

2. Gruppe: Ohne Wärmeentwicklung und langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wärmezufuhr liessen sich in allen Fällen vollständig zersetzen: Zinnober, Kupferkies, Bornit, Speiskobalt, Löllingit, Ullmannit. — Brom reagierte langsamer und schlechter als Chlor.

3. Gruppe: Nur bei starker Erwärmung und oft unvollständig wurden von beiden Halogenen zersetzt: Arsenkies, Bleiglanz, Kupferglanz, Zinkblende, Kobaltglanz, Kupfernickel. — Bei sehr starker Erwärmung, also bei Temperaturen bis zu dunkler Rotglut gelang die Aufschliessung auch dieser Serie fast immer mit Chlor, im Bromstrom häufig nicht.

Die Ergebnisse dieser Orientierungsversuche decken sich im wesent-hen mit den Angaben von Rose und von Jannasch. Allerdings mussten Laufe der Untersuchung einzelne Korrekturen, hauptsächlich Erwei-ungen vorgenommen werden, doch genügten diese Resultate zunächst llkommen, um über manche bemerkenswerte Erscheinungen Rechen-iaft zu geben.

Es handelte sich in erster Linie darum, den Vorgang zu zerlegen, Rollen der einzelnen Glieder, sowie die allgemeinen Gesichtspunkte i diesen Aufschliessungen festzustellen. Der Unterschied im Verhalten r Erze den einzelnen Zersetzungsmitteln gegenüber konnte hierbei rücktreten.

Abgesehen von Arsen- und Antimonsulfid, die mit grosser Wärme-twicklung und daher sehr leicht zersetzt werden, ist die leichte Auf-lliessbarkeit einfacher Eisenverbindungen im Chlorstrome auffallend, da sen zu den basischen Bestandteilen gehört und sich in seinem sonstigen rhalten den übrigen Schwermetallen anschliesst. Schon Rose hat dem erwähnten Artikel darauf hingewiesen, ist jedoch bei der Kon-tierung der Tatsache stehen geblieben. Man ist leicht zur Annahme neigt, dass Ferrichlorid, welches hierbei gebildet wird, ebenso wie s Antimonpentachlorid in diesen Aufschliessungen eine besondere Rolle ielt, dass es halogenübertragend wirkt. In vielen Fällen, besonders der organischen Chemie, wendet man diese Verbindungen direkt zur lorübertragung an; es wäre also nichts Neues, was hier gefunden wurde. er das Wesen der Halogenübertragung, beziehungsweise Kontaktwirkung rrscht noch keine Übereinstimmung, wahrscheinlich ist sie hier durch leichte Abspaltungsfähigkeit und spätere Adsorption eines Chlor-omes ermöglicht. Doch soll auf diese Annahme nicht weiter Gewicht

gelegt werden, da sich eine viel näher liegende Erklärung dafür finden lässt, warum gerade die Sulfide des Arsens, Antimons und Eisens, sowie Verbindungen dieser mit Sulfiden der Schwermetalle besonders leicht von den Halogenen zersetzt werden. Sie gründet sich auf die einfache Tatsache der verschiedenen Flüchtigkeit der gebildeten Verbindungen und die hierdurch geschaffenen Verhältnisse und hat wohl das meiste dazu beigetragen, den springenden Punkt bei der ganzen Sache zu entdecken.

Die einfachste Überlegung weist darauf hin, dass eine Reaktion um so rascher und vollständiger verläuft, je besser das Reagens Gelegenheit hat, mit der Substanz in Berührung zu kommen, mit anderen Worten. je grösser deren Oberfläche ist. Ist das Reagens ein Gas, so wird letztere Forderung dann am besten erfüllt, wenn der Körper immer porös bleibt. Nun werden bei der Zerlegung durch Chlorgas eine Reihe von flüchtigen Körpern gebildet. Treten diese aus der Masse aus, so entstehen neue Poren, Lücken, die vom darüber geleiteten Halogen sofort ausgefüllt werden und daher die Zersetzung ungemein fördern. Sind nur wenige Produkte flüchtig, so ist die Zersetzung bedeutend schwieriger, da die nicht flüchtigen Bestandteile die Aufschliessung der übrigen Substanz aufhalten, die Rolle des Ballastes spielen.

Die Konsequenz dieser Betrachtung führte dazu, die einzig richtige Behandlung der schwierigeren Fälle herauszufinden und die Nachteile festzustellen, die bei Abweichungen von diesem Wege mehr oder weniger zu beobachten sind. Kommt es in erster Linie darauf an, das Gas mit dem Erze an möglichst vielen Stellen in Berührung zu bringen. den Zutritt zum aufzuschliessenden Körper in jeder Weise zu erleichtern. so ist es eine Grundbedingung. der Substanz die grösstmögliche Oberfläche zu geben; noch viel wichtiger ist es aber, dass sie während der ganzen Einwirkung ein gleichmäfsiges, lockeres Pulver bleibt. Letztere Eigenschaft verschwindet aber sofort, wenn die Substanz so stark erhitzt wird. dass sie zusammenschmilzt; sie bildet dann eine zusammengebackene. feste Masse, die sich genau so verhält wie im ungepulverten Zustande und nur dann brauchbar zu zersetzen ist, wenn sie andauernd im Schmelzen erhalten wird. Lässt sich das Material, wie zum Beispiel Fahlerz, sehr leicht zersetzen. so gelingt die Aufschliessung auch bei weniger vorsichtigem Arbeiten; der entstandene Schaden wird dadurch ausgeglichen, dass durch die Austreibung der vielen flüchtigen Produkte immer neue Poren gebildet werden, welche die weitere Zersetzung begünstigen.

Nach diesen Gesichtspunkten lässt sich für sämtliche Fälle die gleiche Regel und das gleiche Prinzip aufstellen; es ist dafür zu sorgen, dass alle Teilchen der Substanz Gelegenheit finden, mit dem Aufschliessungsmittel in Reaktion zu treten. Je mehr flüchtige Bestandteile gebildet und fortgeführt werden, je weniger Zersetzungsprodukte also im Rückstande bleiben, um so sicherer kann man auf eine vollständige Zersetzung rechnen. Es muss daher dieses Aufschliessungsverfahren gerade für arsen- und antimonhaltige Mineralien sehr geeignet sein und schon ein geringer Gehalt an diesen Bestandteilen muss das Aufschliessen ganz bedeutend erleichtern. Fehlt ein solcher ganz, so ist die Zersetzung nur bei hoher Temperatur vollständig; es treten hierbei aber leicht Verflüchtigungen von Verbindungen ein, die zurückgehalten werden sollen, so dass dieses Verfahren nicht in allen Fällen vorteilhaft anzuwenden ist.

Von diesem Standpunkte aus lässt sich auch im allgemeinen beurteilen, welches der beiden Halogene sich zur Aufschliessung besser eignet. Es hat sich gezeigt, dass Chlor nicht bloss energischer wirkt, sondern zum Teil auch leichter flüchtige Zersetzungsprodukte liefert; fasst man die Aufschliessung allein ins Auge, so muss dieser Umstand für die Anwendung von Chlor sprechen, für die spätere Analyse kann er jedoch gerade ungünstig sein, so dass jetzt noch nicht ein unbedingter Vorzug ausgesprochen werden kann. Ein prinzipieller Unterschied in der Verwendung der beiden Halogene liess sich in diesen orientierenden Versuchen und auch später nicht finden: man braucht nur beim Aufschliessen mit Brom in der Regel längere Zeit und höhere Temperaturen und ist viel häufiger der Unannehmlichkeit ausgesetzt, dass die Aufschliessung unvollständig erfolgt ist.

III.

Nachdem ich durch die allgemeine, erste Untersuchung die Aufschliessungsfähigkeit durch Chlor und Brom bei den hauptsächlich in Betracht kommenden Erzen geprüft und die Grundlagen und Regeln bei dem Prozesse festgestellt hatte, handelte es sich jetzt darum, die Brauchbarkeit dieser Methoden für quantitative Zwecke zu untersuchen. Es mussten ausserdem, um den leisesten Zweifel zu beseitigen, und jede Zufälligkeit auszuschalten, für die wichtigeren Fälle zuverlässige Zahlenbelege geliefert werden. Eine derartige Feststellung, welche Mineralien durch Chlorgas oder Bromdampf quantitativ aufgeschlossen werden können und welche hierbei nicht vollständig zersetzt werden, ist nicht bei Rose

und nicht bei Jannasch zu finden. Der leitende Gedanke bei diesen genaueren Prüfungen war natürlich der, für alle sulfidischen Erze diese Aufschliessungsart möglich zu machen. Dem konnten nur praktische Schwierigkeiten im Wege stehen; bei den ersten Versuchen hatte es sich schon gezeigt, dass alle Sulfide bei entsprechender Temperatur von den Halogenen angegriffen werden und dass sich in der Regel nur geringe Mengen der Zersetzung entziehen. Durch sorgfältigere, verfeinerte Vorbereitung der Versuche musste sich dieser Übelstand mildern oder ganz beseitigen lassen.

Von grösster Wichtigkeit für das Gelingen der Aufschliessung schwerer zersetzbaren Materials ist es, dass die Erzprobe in der allerfeinsten Pulverform angewendet wird; es muss so lange gepulvert werden, bis keine glänzenden Partikel mehr zu sehen sind. Die Bildung von Knöllchen wird leicht dadurch vermieden, dass man das Erz vor dem Abwägen mittels eines feinen Haarpinsels zerdrückt und dann aus dem Wägegläschen langsam in das Schiffchen schüttet. Zwischen der vorderen Querwand des Schiffchens, an welcher die Öse angebracht ist, und der Erzprobe muss ein entsprechender Zwischenraum bleiben, weil die äussersten Partien sich leicht der Zersetzung entziehen, da sie durch die Porzellanwand geschützt sind. Strenge zu beachten ist, dass die Oberfläche der Substanz vollkommen gleichmäfsig und eben bleibt, was man durch vorsichtiges Klopfen an den Wänden des Schiffchens erreicht.

Es handelte sich bei diesen Versuchen also in erster Linie um eine vollständige, quantitative Aufschliessung, das heisst um die Überführung des Sulfids, also des brauchbaren Materials, in den wasserlöslichen Zustand und um die Trennung vom tauben Gestein, der Gangart. Vollständige Analysen oder die quantitative Bestimmung einzelner Bestandteile wäre hier ebenso zeitraubend als überflüssig gewesen. Es genügte vollkommen, nach jeder Operation den Rückstand im Schiffchen unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu lösen und das Unlösliche durch einen gewogenen Gooch-Tiegel von der Flüssigkeit zu trennen. Der Rückstand wurde dann $^1/_2$ Stunde bei 105—110° getrocknet, gewogen und mit dem Rückstande einer andern, mit Königswasser aufgeschlossenen Probe verglichen; lieferten beide Proben — in Prozenten ausgerechnet — gleiche Mengen Gangart, so war die Aufschliessung mit Chlor oder Brom eine vollständige gewesen. Andernfalls liess sich auf diese Weise am ersten ein Bild darüber gewinnen, ob die Aufschliessung bei den einzelnen Mineralien leicht oder schwer geht und ob sie brauchbar ist.

Zur grösseren Sicherheit wurden die unlöslichen Rückstände, welche mit der Gangartmenge der Kontrollprobe übereinstimmten, noch qualitativ auf Schwefel, Arsen und Antimon geprüft, ebenso die Lösungen, welche beim Abfiltrieren der Gangart erhalten wurden; letzteres wurde jedoch später unterlassen, da sich in keinem Falle im aufgeschlossenen Teile auch nur Spuren dieser flüchtigen Produkte nachweisen liessen. — Auf den Inhalt der Vorlagen wurde auch hier keine Rücksicht genommen.

Die leicht aufschliessbaren Erze lieferten von Anfang an gut übereinstimmende Resultate, so dass nur für die schwierigeren Beispiele die Versuche öfters angestellt wurden. Die Versuchsdauer war in allen Fällen 1 Stunde, doch wurde der Brom-Kohlensäurestrom fast doppelt so rasch gehen gelassen und dabei etwas stärker erwärmt.

A. Leicht aufschliessbar:

Fahlerz:

	a) mit Chlor	b) mit Brom	c) mit Königswasser
Angewandt . .	1,1581 *g*	0,6524 *g*	5,9649 *g*
Rückstand . .	0,0274 «	0,0155 «	0,1360 «
in %	2,33 %	2,37 %	2,28 %

Quecksilberfahlerz:

	a) mit Chlor	b) mit Brom	c) mit Königswasser
Angewandt . .	1,7620 *g*	1,0943 *g*	1,4126 *g*
Rückstand . .	0,0084 «	0,0050 «	0,0076 «
in %	0,48 %	0,45 %	0,54 %

Antimonit:

	a) mit Chlor	b) mit Brom	c) mit Königswasser
Angewandt . .	0,9348 *g*	0,8512 *g*	1,3451 *g*
Rückstand . .	0,2676 «	0,2445 «	0,3856 «
in %	28,63 %	28,72 %	28,67 %

Bournonit:

	a) mit Chlor	b) mit Brom	c) mit Königswasser
Angewandt . .	0,5059 *g*	0,7419 *g*	0,5483 *g*
Rückstand . .	0,0017 «	0,0023 «	0,0017 «
in %	0,33 %	0,3 %	0,28 %

Rotgültigerz:

	a) mit Chlor	b) mit Brom	c) mit Königswasser
Angewandt . .	0,5190 *g*	0,3820 *g*	0,6617 *g*
Rückstand . .	0,0036 «	0,0027 «	0,0044 «
in %	0,48 %	0,70 %	0,67 %

Zinnober:			
Angewandt . .	1,1472 *g*	0,9706 *g*	0,9055 *g*
Rückstand . .	0,2867 «	0,2384 «	0,2251 «
in %	24,99 %	24,56 %	24,86 %
Speiskobalt:			
Angewandt . .	0,3970 *g*	0,5275 *g*	0,7319 *g*
Rückstand . .	0,0024 «	0,0031 «	0,0045 «
in %	0,51 %	0,58 %	0,62 %.

Eine grosse Anzahl von Mineralien kann demnach durch Bron eben so gut aufgeschlossen werden wie durch Chlorgas; die Temperatu braucht dabei nicht so hoch genommen zu werden, dass sich grösser Mengen von Eisenverbindungen verflüchtigen.

B. Schwer zersetzbare Erze.

Bei dieser Gruppe, welche in der Hauptsache einfache Sulfide vo Schwermetallen darstellt, kommt die energischere Wirkung des Chlor mehr zur Geltung. Bei einer Einwirkungsdauer von etwa 1 Stund konnten einzelne Erzproben mit Chlor vollständig zersetzt werder während dies unter gleichen Bedingungen mit Brom häufig nicht gelang Die Temperatur wurde hierbei je nach Bedarf gesteigert, doch niemal so weit, dass Verflüchtigung von Schwermetallen eintrat.

	a) mit Chlor	b) mit Brom	c) mit Königswasser
Schwefelkies:			
Angewandt . .	0,5832 *g*	0,8790 *g*	0,9250 *g*
Rückstand . .	0,0042 «	0,0077 «	0,0074 «
in %	0,72 %	0,77 %	0,80 %
Arsenkies:			
Angewandt . .	1,3074 *g*	0,3717 *g*	1,1263 *g*
Rückstand . .	0,0120 «	0,0092 «	0,0098 «
in %	0,91 %	2,48 %	0,88 %
Bleiglanz (Rückstand c mit NaOH ausgezogen):			
Angewandt . .	1,3596 *g*	0,7318 *g*	0,9565 *g*
Rückstand . .	0,0081 «	0,0062 «	0,0046 «
in %	0,59 %	0,84 %	0,44 %
Kobaltglanz:			
Angewandt . .	0,2860 *g*	0,3880 *g*	0,8174 *g*
Rückstand . .	0,0038 «	0,0230 «	0,0094 «
in %	1,31 %	5,75 %	1,15 %.

Um Kupferkies, Kupferglanz und Zinkblende vollständig zu zersetzen, müssen bedeutend höhere Temperaturen verwendet werden, da die Zersetzungsprodukte leicht zusammenschmelzen. Hierbei verflüchtigen sich unter Umständen kleine Mengen von Schwermetallen, was für die spätere Analyse störend wirken kann. Auch Bleiglanz, welcher frei von Arsen und Antimon ist, muss, um die letzten Partikel zu zersetzen, zusammengeschmolzen werden, wobei gleichfalls sich Bleichlorid verflüchtigen kann. Es hängt daher von dem Gehalt des Erzes an Verunreinigungen, also an Arsen- und Antimonverbindungen ab, ob sich diese Aufschliessungsmethode im betreffenden Fall empfiehlt. Diese Bemerkungen gelten im allgemeinen für Chlor und Brom, weitere Einzelheiten hierüber werden im nächsten Abschnitte behandelt werden. Für die Aufschliessung allein ist nach den vorstehenden Resultaten Chlor das bei weitem sicherer und schneller zum Ziele führende Reagens. Dass man mit Brom bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur unter Umständen auch zu befriedigenden Resultaten gelangen kann, ist nicht zu bestreiten, doch ist man trotzdem häufig der Unannehmlichkeit ausgesetzt, sobald es sich um schwierigere Fälle handelt, dass die Zersetzung nicht vollständig erfolgt ist; bei Anwendung von Chlor lässt sich dies viel leichter vermeiden, und es kommt höchst selten vor, dass trotz sorgfältiger Arbeit der Versuch verloren ist.

IV.



Der Hauptvorteil dieser Aufschliessungen im Chlor- und Bromstrom besteht in der mit dem Aufschliessen verbundenen Trennung der flüchtigen Zersetzungsprodukte, also der Verbindungen von S, As, Sb, Bi und Hg von den nicht flüchtigen Ag, Pb, Cu, Co, Ni, Fe, Zn. Jannasch hat es als den wichtigsten Vorzug des Bromverfahrens erklärt, dass diese Trennung viel leichter geht wie beim Aufschliessen mit Chlor, weil sich die Chloride von Eisen, Zink, Blei und Kupfer viel leichter dem Arsen Antimon etc. beimengen und in die Vorlage überdestillieren.

Diese Bemerkung ist nur teilweise richtig. Beim Vergleich der Siedepunkte von den entsprechenden Verbindungen, welche in neuerer Zeit vorzugsweise von V. Meyer festgestellt wurden, zeigt sich, dass einzelne Chloride bei bedeutend höheren Temperaturen verflüchtigt werden als die entsprechenden Bromide. $ZnCl_2$ siedet bei 730°, $ZnBr_2$ bei 650°, $CuCl_2$ zwischen 954° und 1032°, $CuBr_2$ schon bei 861°—954°: andere Verbindungen haben fast gleichen Siedepunkt: $BiCl_3 = 447°$,

$BiBr_3 = 453^0$, $HgCl_2 = 307^0$, $HgBr_2 = 325^0$, ähnlich die Metalloid-Verbindungen: $S_2Cl_2 = 139^0$, $S_2Br_2 = 190^0$, $AsCl_3 = 130^0$, $AsBr_3 = 220^0$, $SbCl_3 = 220^0$, $SbBr_3 = 280^0$. Über die Siedepunkte von Chloriden und Bromiden des Bleis, Eisens, Kobalts, Nickels liegen keine Bestimmungen vor, trotzdem muss mit Bunsen angenommen werden, dass die Flüchtigkeit der verdampfenden Haloidverbindungen ihrem Äquivalentgewichte proportional sei. Es müssen demnach im allgemeinen Bromide flüchtiger sein als Chloride. da diese Regel kaum auf Flammenreaktionen beschränkt ist.

Wenn trotzdem kleine Mengen von Chloriden ins Destillat gelangen, während die entsprechenden Bromide leichter zurückgehalten werden, so liegt das an ihrer grösseren Sublimationsfähigkeit. Auch bei geringer Wärmezufuhr treten infolge der Reaktionswärme häufig höhere Temperaturen auf, wodurch einzelne Teilchen zur Sublimation gebracht und dann vom Chlorstrom mitgerissen werden. Dies gilt in erster Linie für die Eisenverbindungen.

Selbst bei relativ tiefer Temperatur, also schon bei 150^0, pflegen nachweisbare Mengen von Ferrichlorid mit den Arsen- und Antimonverbindungen überzudestillieren. Schliesst man daher mit Chlorgas auf. so gelingt die Trennung des Eisens von Arsen und Antimon unter keinen Umständen vollständig, weil die angegebene Temperatur erforderlich ist, um alles Arsen und Antimon zu verflüchtigen. Anders liegt die Sache bei Anwendung von Brom. Handelt es sich um ein leicht zersetzbares Erz, so ist eine Trennung des Eisens von den flüchtigen Verbindungen möglich, wenn während des ganzen Prozesses die Temperatur niedrig gehalten wird. In den meisten Fällen wird es aber fraglich sein, ob unter diesen Bedingungen das Erz vollständig aufgeschlossen werden kann. Schwefelkies zum Beispiel wird von Brom nur bei höherer Temperatur vollständig zersetzt; eine geringe Beimengung dieses Minerals wird in den meisten Erzen vorhanden sein; hat man es also mit nicht vollkommen reinem Material zu tun, dann muss stets etwas Eisenbromid verflüchtigt werden. Lediglich bei ganz einheitlichen Mineralindividuen, wie sie nur bei Kristallen vorliegen, darf man auf vollständiges Zurückhalten des Eisens bestehen, andernfalls riskiert man, dass die ganze Aufschliessung misslungen ist. Man muss ferner etwas Eisenbromid mit überdestillieren lassen, wenn Wismut im Erze enthalten ist, damit dieses sicher verflüchtigt wird. Übrigens verursacht das Mitreissen von Eisenverbindungen keine nennenswerten

örungen, da es im Destillat leicht auf chemischem Wege abzusondern t: dagegen gewährt der leicht erkennbare rote Eisenbromiddampf. ziehungsweise die schillernden Kriställchen, sichere Anhaltspunkte, ınn die Destillation zu beendigen ist. Es ist daher nicht ratsam, auf osten der sicheren Aufschliessung und Trennung der leichter flüchtigen standteile darauf zu bestehen, dass sämtliches Eisen im Rückstande eibt. — Der von Jannasch neuerdings gelegentlich der Analyse s Kobaltglanzes gemachte Vorschlag, gleichzeitig Brom und Chlorgas ır Aufschliessung zu verwenden[1]. ist mit Vorsicht aufzunehmen; ınach soll alles Eisen zurückgehalten werden können. Es ist nicht ısgeschlossen, dass dies bei grossem Überschuss von Brom und bei hr geringem Eisengehalt in einzelnen Fällen gelingt; in der Regel ıt aber diese Anordnung keinen Vorzug vor einem einfachen Chlor- ›parat sie wirkt etwa so, wie ein verdünnter Chlorstrom.

Eine Verflüchtigung von Chlorzink tritt erst bei ziemlich hoher emperatur ein und lässt sich bei der Destillation im Chlorstrom eben so icht verhindern wie im Bromstrom. Hat man es mit grösserem Zink- ›halte zu tun, so muss man sehr stark erhitzen, da die betreffenden inkverbindungen schon bei ihrer Bildung schmelzen ($ZnCl_2$ Smp. 262 ^{0}, $ZnBr_2$ Smp. 395 ^{0}) und dadurch die Poren der Substanz verstopfen. In diesem alle ist nur dann auf eine quantitative Aufschliessung zu rechnen, wenn der ›össte Teil des Zinks verflüchtigt wird. Da hierbei auch andere Schwer- etalle teilweise mitgerissen werden, so empfiehlt sich bei Erzen mit ossem Zinkgehalt die Aufschliessung im Chlorstrome eben so wenig wie ı Bromstrome, so lange man nicht Mittel hat, um diesem Übelstande ıtgegenzutreten. — Die teilweise Verflüchtigung von Zinkverbindungen ıt keinen störenden Einfluss auf die spätere Analyse; ebenso wie Eisen ınn das Zink bei Vereiniguug der entsprechenden Filtrate schliesslich einer Portion bestimmt werden.

Die Quecksilber- und Wismutverbindungen verhalten sich in beiden ıllen analog.

Kupferchlorid ist bei Temperaturen unter der dunklen Rotglut solut unflüchtig: beim Erhitzen über 500 ^{0} können sich Spuren ver- chtigen, Kupferbromid ist bei dieser Temperatur mindestens eben so cht flüchtig.

Das einzige Metall, dessen Bromid in Bezug auf Verflüchtigung

[1]) Prakt. Leitf. d. Gewichtsanalyse 1904. S. 238.

einen brauchbaren und wesentlichen Unterschied gegenüber der Chlorverbindung aufweist, ist das Blei. Wird Bleiglanz bei sehr hoher Temperatur mit Chlor behandelt, so werden nachweisbare Mengen Chlorblei, wahrscheinlich mechanisch, mitgerissen, während beim Bromid keine Destillation unter diesen Umständen eintritt. Diese Verschiedenheit ist jedenfalls die Veranlassung gewesen, dass die Brommethode überhaupt ans Tageslicht gebracht wurde. Wenn man genötigt ist, stark zu erhitzen und ein Erz mit grossem Bleigehalt zu zersetzen, so ist ohne Zweifel die Anwendung von Brom vorteilhafter. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, dass sich bei hohen Temperaturen leicht Kupferbromid verflüchtigt, wodurch der Vorteil der Aufschliessung im Bromstrome stark herabgesetzt wird. Nur wenn es sich um sehr reinen Bleiglanz handelt, ist die Aufschliessung mit Brom vorzuziehen, doch wird man in einem solchen Falle überhaupt nicht eines dieser trockenen Verfahren in Anwendung bringen, da dieses Mineral, wenn frei von fremden Beimengungen, besonders Arsen- und Antimonsulfid, leicht durch konzentrierte Salzsäure zu zersetzen ist. Unsere Aufschliessungsmethoden setzen erst dann mit Notwendigkeit ein, wenn arsen- und antimonhaltiges Material vorliegt, und es sind gerade diese Bestandteile, welche die Zersetzung bei verhältnismäfsig tiefer Temperatur möglich machen, wobei eine Verflüchtigung von Blei- oder Kupferchlorid so gut wie ausgeschlossen ist. — Also nur in einem einzigen Fall, der eigentlich nicht in den Rahmen dieser Abhandlung gehört, lässt sich ein Vorzug des Bromverfahrens erkennen.

Kobalt und Nickel sind, was Verflüchtigung ihrer Halogenverbindungen anbelangt, die einzigen Schwermetalle, die keine Schwierigkeiten verursachen. Bei sehr starkem Erhitzen tritt wohl Sublimation ein, doch gelangt bei einigermafsen vorsichtigem Arbeiten nicht eine Spur in die Vorlage. Da sie nicht zusammenschmelzen, können sie ohne Gefahr stark erhitzt werden, wodurch die Aufschliessung solcher Erze sehr angenehm wird. Kobaltglanz, bisher für eines der am schwersten zersetzbaren Mineralien gehalten, lässt sich mit Leichtigkeit im Chlorstrome aufschliessen, wenn man unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmafsregeln höhere Temperaturen in Anwendung bringt. Mit Brom kann die Zersetzung bei höherer Temperatur auch leicht bewirkt werden, sie ist jedoch nicht so sicher wie mit Chlor.

Das Ergebnis dieser Überlegungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass zwar in einzelnen Fällen mit Brom eine bessere Trennung der

chtigen Zersetzungsprodukte von Eisen und Blei erreicht werden kann, ss man aber im Interesse einer sicheren quantitativen Aufschliessung istens auf diesen Vorteil verzichten muss. In diesem Sinne bleibt r unbedingte Vorzug der Chlormethode unangetastet.

V.

Bei den leicht aufschliessbaren Erzen musste die Zersetzung bei mlich tiefer Temperatur durchgeführt werden, weil gewöhnlich der ozess selbst Wärme entwickelte und fast energischer verlief, als inschenswert war. Eine Erwärmung war nur am Ende der Reaktion forderlich, um die letzten flüchtigen Anteile überzutreiben. Anders rhält es sich mit den einfachen Sulfiden, die wenig oder keine Beingungen von Arsen- oder Antimonsulfid enthalten; diese müssen in r Regel stark erwärmt werden, und es ist um so leichter, sie vollindig zu zersetzen, je höher man dabei mit der Temperatur gehen rf. Bei derartigen Aufschlüssen muss nicht bloss überschüssiges agens angewandt werden, sondern, um sicher zu gehen, die Einwirkung igere Zeit und bei höherer Temperatur, als unbedingt nötig, vor sich hen. Jannasch schreibt vor, die Aufschliessungen bei bestimmten mperaturen vorzunehmen und sich hierzu eines Luftbades zu bedienen; gesehen davon, dass dieser Weg sehr umständlich und zeitraubend , ist hierzu Voraussetzung, dass man es mit ganz einheitlichem iterial zu tun hat, dessen Zusammensetzung vorher bekannt ist. hwefelkies wird beispielsweise bei 230°, bei welcher Temperatur reits Eisenbromid zu destillieren beginnt, kaum von Brom zersetzt, dass eine kleine Beimengung dieses verbreiteten Minerals eine Erzalyse nach Jannasch's Vorschrift illusorisch macht. Hat man sich er einmal mit der Verflüchtigung von Eisen, eventuell auch von Zink, gefunden, dann darf man die Temperatur beträchtlich steigern und part dadurch viel Zeit und Arbeit. Bei vielen Blei- und Kupferzen tritt leider auch eine Verflüchtigung von Blei und Kupfer ein, nn man hohe Temperaturen zur Aufschliessung nötig hat. Hauptchlich aus diesem Grunde erfreut sich die Chlormethode keiner allmeinen Anwendung. Sie wird nur für die leichtesten Fälle genommen, wo man mit anderen Methoden schlechte Erfahrungen gemacht hat, sonders für Erze mit starkem Gehalte an Blei, Antimon und Arsen.

Es musste dessen ungeachtet der Versuch gemacht werden, die wendbarkeit dieses Verfahrens auch auf schwierigeres Material aus-

zudehnen und es zu einem für sämtliche sulfidischen Erze brauchbaren zu gestalten. Da praktisch alle schwefelhaltigen Mineralien bei entsprechender Temperatur durch Chlor und Brom zersetzt werden können, so war nur eine Schwierigkeit zu beseitigen, es musste verhindert werden, dass Kupfer- oder Bleisalze in die Vorlage gelangten. Es bietet ja keine Schwierigkeit, diese kleinen Mengen im Destillate abzusondern und zu bestimmen, man verliert aber den grossen Vorteil, welcher gerade diese Methoden wertvoll macht, dass eben Blei und Kupfer von den übrigen Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe von Haus aus getrennt sind.

Ich versuchte zunächst, diese Verflüchtigung von Kupfer und Blei dadurch zu verhindern, dass ich der Röhre aus Kaliglas eine dem von Jannasch konstruierten Einschliffapparat ähnliche Form gab, wodurch die sublimierten Schwermetallverbindungen abgekühlt und zurückgehalten werden sollten. Trotz vorsichtiger Arbeit gelangten beim Aufschliessen von Bleiglanz im Chlorstrome fast regelmäfsig nachweisbare Mengen von Bleichlorid in das Destillat, sobald der Inhalt des Schiffchens zum Schmelzen gebracht wurde.

Bessere Erfahrungen machte ich mit folgender Anordnung. Vor das Schiffchen wurde, die Röhre ausfüllend, eine etwa 5 *cm* lange Schicht gereinigten und getrockneten Asbestes eingeführt und mit einem Glasstabe leicht zusammengedrückt. Jetzt durfte das Schiffchen sehr stark, sogar über dunkle Rotglut, erhitzt werden, ohne dass eine Spur Blei in die Vorlage gelangte. Der Asbestpfropfen wurde mittels Flachbrenners und Asbestdrahtnetzes auf zirka 300^0 erwärmt, so dass er wie eine Scheidewand wirkte, welche die bei dieser Temperatur noch gasförmigen Bestandteile passieren liess, alle Blei-, Kupfer- und Zinkverbindungen, die aus dem Schiffchen ausgetreten waren, abkühlte und in den festen Zustand überführte. Selbstverständlich ist diese Vorrichtung nur so lange brauchbar, als es sich um geringe Mengen solcher Verbindungen handelt. Es genügt dann ein einmaliges Auskochen des Asbestes mit Wasser, um alles, was im Asbest zurückgehalten ist, in Lösung zu bringen. Die Röhre muss zu diesem Behufe gesprengt werden. Die beim Auskochen des Asbestes erhaltene Flüssigkeit wurde regelmäfsig auf Arsen, Antimon und Schwefel geprüft, so weit das Erz diese Bestandteile enthielt; es konnte niemals etwas davon nachgewiesen werden; diese Vorrichtung ist daher durchaus einwandsfrei. Soll Quecksilber und Wismut verflüchtigt werden, so ist die Asbestschicht entsprechend stärker zu erhitzen.

Auf diese Weise konnte auch die Zersetzung der widerstandsfähigsten Mineralien innerhalb der kürzesten Zeit durchgeführt werden; eine Grenze bietet nur die Absorption der flüchtigen Bestandteile in der Vorlage; auf 0,2 *g* Schwefel soll man mindestens $^1/_2$ Stunde verwenden. Ausserdem darf die Zersetzung nicht so stürmisch verlaufen, dass Partikel nach vorne, also dem Chlorentwickelungsapparat zu, gerissen werden; es ist deshalb gut, die Verbrennungsröhre etwas länger zu nehmen.

Man kann natürlich dieselbe Anordnung auch für die Brommethode nutzbar machen; man hat hierbei aber höhere Temperaturen und längere Zeit nötig.

Da die Vorbereitung der Versuche durch diese Zutat noch komplizierter wird, so empfiehlt es sich, nur in den nötigen Fällen davon Gebrauch zu machen, nur da, wo eine Verflüchtigung von Blei oder Kupfer zu befürchten ist. Bei einfachen Sulfiden, wie Schwefelkies, Zinkblende, ist eine vollständige Zersetzung erst dann sicher, wenn der grösste Teil der Substanz durch Verflüchtigung oder Sublimation aus dem Schiffchen fortgeschafft wird, weil dann das übrige freigelegt wird; mit Hilfe eines vorgelegten Asbestpfropfens lässt sich dies ohne Risiko erreichen, wenngleich eine Trennung des Eisens und Zinks von den flüchtigen Bestandteilen nur in seltenen Fällen quantitativ gelingt.

Die Anwendung des Asbestpfropfens dürfte die einzige Möglichkeit sein, für sämtliche Erze und Hüttenprodukte diese Methoden brauchbar und einwandfrei zu machen.

Was die Unterschiede beider Methoden in Bezug auf die spätere Analyse anlangt, so machen sich solche eigentlich nur bei der Schwefelbestimmung bemerkbar. Bekanntlich wird Chlorschwefel, besonders wenn er in Verbindung mit $AsCl_3$ und $SbCl_3$ eine höhere Chlorierung erfahren hat, sehr rasch bei Gegenwart von freiem Chlor in Schwefelsäure übergeführt, die entsprechende Bromverbindung zersetzt sich dagegen viel langsamer mit Wasser und fast immer unter Abscheidung von Schwefel. Um dies zu vermeiden, hat Jannasch vorgeschrieben, die Vorlageflüssigkeit sofort nach Beendigung des Versuches mit einer reichlichen Menge flüssigen Broms einzudampfen. Diese an sich unangenehme Operation wird dadurch noch gestört, dass sich hierbei beträchtliche Mengen von $AsBr_3$ verflüchtigen können, wenn man nicht Salpetersäure zusetzt. Nun ist aber bekannt, dass Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpeter-

säure nie richtig bestimmt werden kann und vor jeder Schwefelbestimmung, sei es nach Fresenius oder Lunge ein langwieriges Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure erforderlich ist, um die Stickoxyde zu zerstören. Jannasch[1]) erklärt zwar, die gleichzeitige Anwesenheit von Salpeter- und Salzsäure beeinträchtige die Genauigkeit der Fällung der Schwefelsäure in keiner Weise, und stützt sich hierbei auf Browning[2]), der jedoch von der Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum nichts erwähnt, sondern nur die Fällung und Bestimmung des Baryums behandelt. Diese wird kaum durch Salpetersäure gestört, da der schädliche Überschuss an Baryumlösung, der das Mitreissen von Nitraten verursacht, hier ausgeschlossen ist. Wäre dagegen die Behauptung Jannasch's zutreffend, dann hätte das mühevolle Zerstören der Nitrate, welches die meisten Schwefelbestimmungen verlangen, absolut keinen Sinn. Baldige Klärung dieser Frage wäre im Interesse eines jeden Analytikers erwünscht.

Die Fällung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Antimon hat ebenfalls Schwierigkeiten[3]). Fällt man, wie Jannasch angibt, mit Chlorbaryum ohne vorhergegangene Abscheidung des Antimons, so kann nur durch Zusatz grosser Weinsäuremengen ein Mitreissen von Antimon verhindert werden, wobei jedoch leicht etwas weinsaures Baryum mit dem Baryumsulfat ausfällt, das durch Waschen nicht vollständig entfernt werden kann und beim Glühen sich in Karbonat umwandelt. Der Glührückstand muss in diesem Falle mit Salzsäure digeriert und nochmals ausgewaschen werden.

Es ist daher vorteilhafter, die Weinsäuremenge in der Vorlage möglichst einzuschränken und vor der Schwefelsäurebestimmung zuerst Arsen und Antimon mit Schwefelwasserstoff herauszufällen. Die Lösung darf jedoch kein freies Chlor enthalten — dasselbe wird durch Kochen enfernt —, da sonst unter Umständen sich der Schwefelwasserstoff bis zu Schwefelsäure oxydieren könnte. Das Eisen muss, wenn in wägbaren Mengen vorhanden, erst durch Ammoniak entfernt werden. Auch hier stört die Weinsäure.

---

[1]) Prakt Leitf. 2. Aufl., S. 204; Zeitschrift f. anorg. Chemie **1894**, S. 306; vergl. diese Zeitschrift **34**, 94.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **26**, Ref. 898; vergl. diese Zeitschrift **33**, 362.

[3]) Vergl. Klenker, Studien über Antimonpentasulfid, Journ. f. prakt. Chemie **59**, 187; Fischer, Zeitschrift f. anorg. Chemie **42**, 410.

Hat man mit Chlor aufgeschlossen, so liegen die Verhältnisse für die Schwefelbestimmung im Destillat viel günstiger. Es wird trotzdem von manchen Seiten empfohlen, den Schwefel in einer zweiten Portion, die auf andere Weise aufgeschlossen wird, zu bestimmen, da die fremden Metalle störend wirken. v. Miller und Kiliani[1]) halten es dagegen für zweckmäfsig, den Schwefel nach dieser Methode und die andern Metalle in einer besonderen Portion zu bestimmen, die man nach einer andern Methode oxydiert. — Es ist kein Grund vorhanden, weshalb man nicht beides, die Bestimmung von Arsen und Antimon mit der Schwefelbestimmung, kombinieren könnte, so lange das Destillat nicht allzuviele verschiedene Metalle enthält, oder, was bei sehr schwefelreichen Erzen trotz vorsichtiger Arbeit hier und da vorkommt, sich Schwefel in der Vorlage ausscheidet.

Für die Aufschliessung im Bromstrome hat Jannasch einige Beleganalysen geliefert[2]), die selbstverständlich nur dann beweisende Kraft haben, wenn das Verfahren bei den gravimetrischen Bestimmungen einwandfrei ist, wogegen allerdings aus dem beschriebenen Grunde gewichtige Bedenken erhoben werden müssen.

Da für die Zuverlässigkeit der Schwefelbestimmung auf Grund der Chlormethode bisher keine Belege geliefert sind, analysierte ich zwei Proben eines von Kupfer und Bleifreien Arsenkieses. Beide wurden in zirka $^1/_2$ Stunde aufgeschlossen, wobei die Temperatur so gesteigert wurde, dass der Rückstand eisenfrei war. Die Vorlage bestand aus 2 Péligotröhren und einem mit Asbest gefüllten Aufsatzrohr (wie Fig. 17 auf Seite 173). Das Destillat wurde in ein Becherglas gespült, das Chlor durch Kochen verjagt, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, das ausgefällte As_2S_5 abfiltriert, ausgewaschen, mit rauchender Salpetersäure oxydiert, mit Magnesia-Mischung in ammoniakalischer Lösung gefällt, vorsichtig geglüht und als $Mg_2As_2O_7$ gewogen. Im Filtrate von der Schwefelwasserstoff-Fällung wurde nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes das Eisen nach der Lunge'schen Vorschrift abgeschieden und dann erst die Schwefelsäure gefällt.

In der zweiten Probe wurde Eisen mit der Arsensäure nach Küster und Thiel durch Ammoniak abgeschieden, die Schwefelsäure gefällt, das Eisenarseniat durch Ansäuern gelöst und das Baryumsulfat nach 2-stündigem Digerieren auf dem Wasserbade abfiltriert.

---

[1]) Analyt. Chemie, 4. Aufl., S. 384.

[2]) Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse 1904, S. 237 und 239.

Versuch 1. Angewandte Menge: 0,5315 *g*.

			berechnet
Arsen	($Mg_2As_2O_7$ = 0,9953 *g*) = 0,2408 *g*	= 45,33 %	46,01
Eisen	(Fe_2O_3 = 0,2556 *g*) = 0,1789 *g*	= 33,67 %	34,36
Schwefel	($BaSO_4$ = 0,7116 *g*) = 0,0977 *g*	= 18,39 %	19,63
Gangart	= 0,0121 *g*	= 2,28 %	—
		99,67 %	100,00 %

Versuch 2. Angewandte Menge: 0,5658 *g*.

Schwefel ($BaSO_4$ = 0,7616 *g*) . = 0,1045 *g* = 18,47 %.

Die Bestimmung der übrigen Bestandteile gestaltet sich für beide Aufschliessungsmethoden ganz gleich. Da auch bei der Bromierung immer etwas Eisen in die Vorlage oder wenigstens bis zum ausgezogenen Teil der Röhre gelangt, so wird eine Prüfung des Destillats auf Eisen in allen Fällen notwendig. — Das Auflösen des Rückstandes in Chlorwasser nach Jannasch's Vorschrift[1]) ist bei der Aufschliessung mit Brom deshalb nötig, weil Bromblei in heissem Wasser nicht leicht gelöst wird; dabei ist misslich, dass auch unzersetzt gebliebene Substanzpartikel in Lösung gebracht werden und so zu Täuschungen und Fehlern Veranlassung geben können; die Lösung muss daher immer mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure geprüft werden.

VI.

Die eingehende Untersuchung und Gegenüberstellung der beiden Aufschliessungsmethoden hat nirgends einen absoluten und unbestreitbaren Vorzug des Bromverfahrens erkennen lassen, dagegen wesentliche Mängel gegenüber der alten Methode aufgedeckt; dazu gehört in erster Linie, dass sie bei schwerer aufschliessbaren Erzen häufig versagt, während unter denselben Bedingungen Chlor sehr brauchbare Resultate liefert. Da ferner das Brom an und für sich weniger reaktionsfähig ist als Chlor, dazu noch in stark verdünntem Zustand zur Anwendung gelangt, erfordert eine Aufschliessung mit Brom stets längere Zeit und einen lebhafteren Gasstrom, was mitunter Schwierigkeiten bereitet, da ein rasch gehender Kipp'scher Apparat leicht ins Stocken gerät: ausserdem kann die Trocknung des Gases keine vollkommene sein.

Die von Jannasch angeführten Mängel des Chlorentwickelungsapparates bestehen nur so lange, als Chlor nach alter Weise aus Braun-

---

1) Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse 1904, S. 221.

in und Salzsäure entwickelt wird. Der Chlorkalkapparat nach
nkler funktioniert genau so wie die andern Kipp'schen Apparate,
in er richtig in Stand gesetzt ist. Dass das Arbeiten im Bromstrome
genehmer sein soll wie mit Chlor, muss sehr dahin gestellt bleiben.
ächst hat man nicht das unangenehme Trocknen und Reinigen der
mflüssigkeit; dann kann man zum Aufschliessen denselben Apparat
-4-mal verwenden, während bei der Bromierung die Korkstopfen,
che die einzelnen Stücke des Apparats verbinden, gewöhnlich nach
n zweiten Gebrauche ruiniert sind. Inwiefern also die Brommethode
nfacher, angenehmer, rationeller und genauer« ist, lässt sich nicht
einsehen. Dass man zur Not in den meisten Fällen Brom statt
lor anwenden kann, soll nicht bestritten werden, ein Vorzug ist darin
nesfalls zu erblicken.

Nebenbei hat diese Untersuchung dazu geführt, die grossen Vor-
le, welche das Aufschliessen im Chlorstrom bei der Analyse der
isten Erze gewährleistet, in ein helleres Licht zu rücken. Es hat
h ferner gezeigt, dass sich das Gebiet seiner Anwendbarkeit unter
achtung gewisser Regeln stark erweitern lässt, dass es mit Hilfe des
chst einfachen Asbestpfropfens gelingt, auch schwierige Fälle auf
se Weise vorteilhaft zu behandeln, so dass schlechtweg jedes sulfidische
z und Hüttenprodukt durch Chlorgas in sehr kurzer Zeit aufgeschlossen
rden kann. Die Bedeutung dieser Methode muss durch ihre Charak-
isierung als allgemein anwendbar beträchtlich gesteigert werden.
tte man ihr gegenüber bisher eine gewisse Abneigung gehabt, die
h nicht so sehr aus der Kompliziertheit des erforderlichen Apparats
aus ihrer beschränkten Anwendbarkeit erklärte, so kann davon nicht
hr die Rede sein, nachdem ihre Brauchbarkeit für die wichtigsten,
Betracht kommenden Materialien festgestellt ist.

Die Vorzüge, die das trockene Aufschliessen vor der Lösung mit
nigswasser besitzt, sind in erster Linie darin begründet, dass gleich-
tig eine Trennung von Bestandteilen damit verbunden ist, welche im
dern Fall zum mindesten viel Zeit und Umstände erfordert. Es gibt
nig Erze, die nicht in kleinen Mengen Arsen- oder Antimonverbindungen
thalten. Besonders Blei- und Kobalterze enthalten häufig als wägbare
imengung Wismutsulfid. Die Trennung dieser drei Bestandteile von
n übrigen Gliedern der Schwefelwasserstoffgruppe von vornherein ist
ne Wohltat für den Analytiker. Die Bestimmung von Zink und Eisen

wird nur selten ausgeführt, da diese Metalle — abgesehen von Zinkblende — für den Wert des Erzes, das auf Silber, Blei, Kupfer, Kobalt, Nickel, Arsen, Antimon und Schwefelsäure in der Regel verarbeitet wird, von keinem Belange sind: es stört daher kaum, dass sich Eisen und Zink im Rückstand und im Destillat vorfinden.

Für die Praxis muss diese Aufschliessungsart deshalb von unschätzbarem Werte sein, weil sie in überraschender Weise die Bestimmung der meisten Bestandteile auf elektrolytischem Wege vorbereitet und eine Analyse sehr komplizierter Erzmischungen in kürzester Zeit ermöglicht.

Zur Illustration diene ein Fall, bei dem man kaum die Aufschliessung durch Chlorgas bisher in Betracht gezogen hat, die Analyse des Bleiglanzes. Die Zersetzung von Bleiglanz durch konzentrierte Salzsäure geht ziemlich glatt, immerhin wird man zu einem Gramm mehrere Stunden brauchen, besonders wenn er fremde Beimengungen, also Antimon-, Arsen-, Wismutsulfid und Schwefelkies enthält. Ist Arsen vorhanden, so kann man nur dann alles in Lösung bringen, wenn man etwas Salpetersäure zusetzt, wodurch jedoch unlösliches Bleisulfat zum Teil gebildet wird. Die Bestimmung des Bleis als Sulfat ist nur dann brauchbar, wenn keine fremden Schwermetalle vorhanden sind, sonst gibt man der elektrolytischen Abscheidung als PbO_2 den Vorzug, die ungleich bequemer und sicherer ist. Zugleich bietet die Elektrolyse die Möglichkeit, in einer Flüssigkeit Blei an der Anode und Kupfer an der Kathode abzuscheiden, so dass zwei vorzügliche Bestimmungen ohne weiteres nach einander vorgenommen werden können. Es setzt aber das Gelingen der Bleibestimmung voraus, dass die Lösung frei von Arsen und Antimon ist; ersteres verhindert die Abscheidung gänzlich, Antimon stört sie wesentlich. Enthält die Lösung Wismut, so fällt dasselbe gleichzeitig mit Kupfer an der Kathode nieder und macht die Kupferbestimmung unmöglich. Die Entfernung von Arsen und Antimon ist dadurch, dass man den Schwefelwasserstoffniederschlag mit Schwefelammon auszieht, sehr umständlich, weil schon Spuren von Arsenverbindungen höchst schädlich sind, und deshalb peinlichste Sorgfalt beim Auswaschen geboten ist. Die Trennung von Kupfer und Wismut nach den gebräuchlichen Methoden ist ebenfalls sehr umständlich und zeitraubend. Nun sind Antimon und Wismut Bestandteile, die auch sehr reiner Bleiglanz häufig enthält. Mit dem mir zur Verfügung stehenden

Bleiglanz aus dem Ural wurde eine quantitative Bestimmung der wichtigen Bestandteile, also Blei, Schwefel, Antimon und Wismut durchgeführt (Arsen und Kupfer konnten qualitativ nicht nachgewiesen werden). 0,7225 *g* feinst gepulvertes Material wurden in das Porzellanschiffchen eingewogen und mittels eines Glasstabes, dessen Ende zu einem Häkchen ausgezogen war, in die etwa 25 *cm* lange, mit einer Asbestschicht versehene Verbrennungsröhre, die schon vorher mit Chlor gefüllt war, eingeschoben. Der Asbest wurde während des ganzen Vorgangs ziemlich stark mit einem Flachbrenner, der unter einer Asbestplatte stand, erwärmt. Das Schiffchen wurde anfangs schwach mit fächelnder Flamme, nach 10 Minuten stärker und nach $^1/_2$ Stunde bis zum Schmelzen des Inhalts erhitzt. Dann wurde der Strom abgestellt und das Schiffchen herausgenommen. War das geschmolzene Produkt rein weiss bis hellgelb, so war die Aufschliessung eine vollständige, zeigten sich schwarze Punkte beim Erkalten, dann musste nochmals im Chlorstrome erhitzt werden. Zuletzt wurde die Röhre an der Verengung, wo das Sublimat entfernt worden war, mittels Feilstrichs und heissen Glasstabes gesprengt und sofort ein feuchtes Gläschen über das im Péligotrohr steckende Ende gesetzt. Der Inhalt des Schiffchens wurde in der Reibschale zerkleinert, das Schiffchen zugleich mit dem Asbestpfropfen ausgekocht, letzterer abfiltriert und ausgewaschen. Mit der so erhaltenen Flüssigkeit wurde die möglichst fein gepulverte Schmelze in einem grossen Becherglas in Lösung gebracht, eine Spur Gangart und Chlorsilber abfiltriert und das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Sulfid wurde mit Salpetersäure gelöst und war ohne weiteres zur Elektrolyse geeignet; dabei mussten sich die geringsten Spuren von Kupfer, auch Wismut und Antimon durch Abscheidungen an der Kathode zu erkennen geben. Falls bei der Oxydation sich unlösliches Bleisulfat bildet, wird das Ganze mit Ammoniak in der Wärme digeriert und dann mit Salpetersäure angesäuert.

Die Vorlagen wurden einige Stunden beisammen gelassen; dann nach dem Verjagen des Chlors mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit Schwefelnatrium ausgezogen und aus dieser Lösung Antimon nach Classen elektrolytisch gefällt, der Rückstand wurde gewaschen und als Bi_2S_3 gewogen, eine qualitative Prüfung stellte fest, dass er bleifrei war. — Der Schwefel konnte ebenfalls im Destillate bestimmt werden. Das Erz enthielt ausserdem sehr geringe Mengen Zink und Eisen, die nicht bestimmt wurden.

Analysen-Resultate:

Angewandt 0,7225 *g*.

Erhalten: 0,6933 *g* PbO_2	= 0,6004 *g* Pb	= 83,12 %	Pb
	0,0056 *g* Sb	= 0,78 %	Sb
0,0091 *g* Bi_2S_3	= 0,0074 *g* Bi	= 1,02 %	Bi
0,7079 *g* $BaSO_4$	= 0,0971 *g* S	= 13,45 %	S
		98,37 %	

Die Bleibestimmung allein lässt sich in dieser Weise leicht innerhalb 4 Stunden, vom Beginn der Aufschliessung an gerechnet, durchführen.

Der Fall der Bleiglanzanalyse ist nur ein Beispiel, deren es in der Praxis unzählige gibt; je unreiner ein Erz ist, je mehr Bestandteile es enthält, desto zwingender wird die Notwendigkeit, diesen Weg zu wählen, den einzigen, welcher die Bestimmung sämtlicher Bestandteile in einer Portion und in völlig exakter, einwandfreier und bequemer Weise möglich macht.

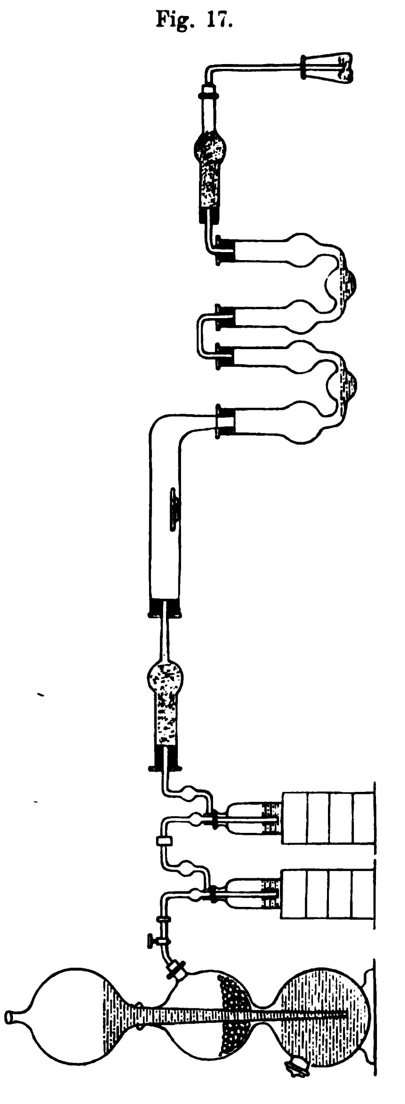
Die Vorzüge der Chloraufschliessung sind damit noch nicht erschöpft. Ist die Anwendung starker Säuren in grösseren Mengen, besonders der »rauchenden« Salz- und Salpetersäure, für den Analytiker und seine Umgebung eben so unangenehm als störend, so ist sie alles weniger als ökonomisch und dem quantitativen Arbeiten angepasst. Das Abdampfen der überschüssigen Säuremengen gehört zu den misslichsten Operationen bei der Analyse, besonders deshalb, weil oft Substanzteilchen leicht flüchtigen Charakters von den dicken Rauchwolken mitgerissen werden, wenn man nicht tagelang auf Wasserbädern abdampft. Davor ist man bei den Aufschliessungen mit Chlor bewahrt, hier arbeitet man auf die rationellste Weise mit verhältnismäſsig geringem Überschuss, der auf die einfachste Art wieder herausgeschafft werden kann.

Weitere Vorzüge dieser Methode anzuführen, kann ich mir ersparen; niemand, der sich mit ihr vertraut gemacht hat, wird da, wo sie anwendbar ist, also bei den meisten sulfidischen Erzen nnd Hüttenprodukten, sich einer anderen Aufschliessungsart bedienen. Die Kompliziertheit des Apparates wird reichlich aufgewogen durch die grossen Vorteile, welche dabei als Zeit- und Arbeitsersparnisse auftreten. Nur soll zuletzt noch eines Umstands Erwähnung getan sein: Auch im quantitativen Laboratorium schadet es nichts, wenn ästhetischen Rücksichten einigermaſsen Rechnung getragen wird. Wenige Methoden arbeiten so sauber und einer quantitativen Analyse entgegenkommend wie gerade unsere Methode, was nicht zu unterschätzen ist, wenn es gilt, ihr überall Eingang zu verschaffen und Freunde zu gewinnen.

VII.

Zum Schlusse seien im Zusammenhang einige Bemerkungen über die vorteilhafteste Anordnung des bei diesen Aufschliessungen verwendeten Apparates (Fig. 17) gemacht.

Fig. 17.



Das im Kipp'schen Apparate entwickelte Gas durchstreicht in langsamem Strome die beiden mit Wasser, beziehungsweise konzentrierter Schwefelsäure, gefüllten Waschflaschen, zur vollständigen Trocknung noch eine mit Chlorkalzium gefüllte Röhre, um in der Kaliglasröhre auf die im Schiffchen befindliche Erzprobe einzuwirken. Die Asbestschicht hinter dem Schiffchen kann bei leicht aufschliessbarem Erze, das stark arsen- und antimonhaltig ist, entbehrt werden. Das ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre, welches mit zwei Péligotröhren in Verbindung steht, darf nicht zu eng sein, weil es sonst durch Sublimationsprodukte verstopft werden kann. Die Péligot-Röhren werden vor dem Gebrauche getrocknet und mittels Trichterrohres vorsichtig so weit mit verdünnter Salzsäure gefüllt, dass die untere Kugel von den seitlichen gerade abgeschlossen ist. Auf das zweite Péligot-Rohr ist wagrecht eine mit feuchtem Asbest gefüllte Röhre aufgesetzt und diese mit einem verdünnte Natronlauge enthaltenden Kölbchen verbunden.

Die Verbrennungsröhre wird vor dem Versuche leicht angewärmt,

um die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, dann wird der ganze Apparat mit Chlor gefüllt. Man lässt den Gasstrom nie schneller als 150 Blasen in der Minute gehen und erwärmt je nach Bedarf mittels Flachbrenners. — Bei Anwendung eines Asbestpfropfens hat man dafür zu sorgen, dass nichts nach rückwärts destilliert; die Röhre wird für solche Fälle etwas länger genommen. — Das weitere Verfahren ist gelegentlich der Bleiglanz-Analyse (Seite 171) ausführlich beschrieben worden.

Über die Titrierung des Zinks durch Kaliumferrocyanid.

Von

Dr. Ernst Murmann, Pilsen.

Die Titrierung des Zinks nach der älteren Schwefelnatrium- wie nach der neueren Cyanidmethode leidet an verschiedenen Mängeln. Erstere erfordert das genaue Einhalten derselben Bedingungen, und die Beendigung der Reaktion lässt sich fast nur durch eine Tüpfelreaktion ermitteln, auch ist die Schwefelnatriumlösung sehr veränderlich; letztere Methode ist zwar gegenüber den Einflüssen verschiedener Mengen von Salzen und Säuren ziemlich unempfindlich, die Lösung des Kaliumferrocyanides ist weiter im Dunkeln sehr haltbar, aber die Beendigung der Reaktion liess sich auch hier bisher nur mittels einer Tüpfelprobe erkennen und erforderte, vom Beginn des Titrierens an gerechnet, etwa $^1/_2$ Stunde Zeit, wenn nicht die schon von de Koninck empfohlene Erwärmung der Flüssigkeit angewendet wird. Immerhin ist es auch da lästig, die Beendigung der Reaktion nicht direkt erkennen zu können.

Ich habe es nun unternommen, den Fehler, der bei der Cyanidmethode gemacht wird, unter verschiedenen Umständen ziffermäfsig festzulegen, sowie die Titration direkt zu gestalten.

I.

Die Vergleichslösung bereitete ich mir indem ich genau 10 *g* möglichst reinen Zinks, dessen Bleigehalt nachträglich durch Zufügen eines mit dem ausgeschiedenen Blei gleich schweren Stückchens Zink ersetzt wurde, zu 1 Liter löste. Andererseits wurden 43,11 *g* reines, kristallisiertes Kaliumferrocyanid zu 1 Liter gelöst. Als Indikator für die Tüpfelprobe diente die gebräuchliche 1-prozentige Lösung von Uranylnitrat. Doch will ich gleich hier bemerken, dass es nötig ist, gegen Ende ein gleiches Mengen-

verhältnis zwischen der zu prüfenden Zinklösung und der Uranlösung einzuhalten, denn bei mehr Uranylnitrat tritt die Färbung eher ein. Am leichtesten trifft man es, wenn gleich grosse Tropfen beider Lösungen auf den Porzellanteller gebracht werden. Der auf diese Weise zu vermeidende Fehler beträgt 0,1—0,2 *cc* der Vergleichs-Zinklösung auf etwa 150 *cc* Gesamtflüssigkeit.

In den folgenden Tabellen ist unter Salzsäure immer solche vom spezifischen Gewicht 1,075 verstanden, unter Salmiak eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung. Die Resultate wurden immer durch Zurücktitrieren mittels der Zinklösung erhalten, nachdem ein gewisser Überschuss der Cyanidlösung zugefügt worden war. Die bei Zimmertemperatur ausgeführten Proben wurden erst nach Verlauf einer Viertelstunde zu Ende titriert. Zu jeder Probe wurden 2 Tropfen einer ziemlich gesättigten Lösung von schwefliger Säure gesetzt.

Versuch 1.

Zinklösung *cc*	Wasser *cc*	Salmiak *cc*	Salzsäure *cc*	Temperatur	Kaliumferrocyanid *cc*	10 *cc* Zinklösung entsprechen Cyanidlösung *cc*
22,3	—	15	10	30°	23,80	10,70
22,8	—	15	10	30°	24,35	10,68
	+ 100					
23,6		15	10	30°	25,52	10,70
	+ 100					
24,0		15	10	30°	25,75	10,73

Versuch 2.

Zinklösung *cc*	Wasser *cc*	Salmiak *cc*	Salzsäure *cc*	Temperatur	Kaliumferrocyanid *cc*	10 *cc* Zinklösung entsprechen Cyanidlösung *cc*
23,95	—	—	10	16—18°	24,65	10,29
	+ 100					
24,40		—	10	16—18°	25,15	10,31

Versuch 3. Einfluss des Salmiaks.

Zinklösung cc	Wasser cc	Salmiak cc	Salzsäure cc	Temperatur	Kaliumferrocyanid cc	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung cc
21,7	—	—	5	30—40°	21,90	10,10
		+ 5				
22,15	—		5	30—40°	22,30	10,07
		+ 10				
22,65	—		5	30—40°	23,0	10,15
		+ 10				
23,3	—		5	30—40°	23,65	10,15
		+ 15				
23,9	—		5	30—40°	24,35	10,19
		+ 10 im Ganzen also 50				
24,7	—		5	30—40°	25,1	10,17
	+ 100					
25,4	—	„	5	30—40°	25,95	10,21
			+ 5			
26,1	—	„		30—40°	26,75	10,23

Versuch 4. Einfluss der Salzsäure.

Zinklösung cc	Wasser cc	Salzsäure cc	Temperatur	Kaliumferrocyanid cc	10 cc Zinklösung entsprechen Cyanidlösung cc
21,85	—	2	16—18°	22,00	10,07
		+ 3			
22,45	—		16—18°	22,50	10,02
		+ 5			
22,75	—		16—18°	23,05	10,13
		+ 10			
23,3	—		16—18°	23,60	10,13
		+ 10 zusammen also 30 cc			
23,6	—		16—18°	25,55	10,82

Doch war zuletzt die Tüpfelprobe mit der Uranlösung zu unempfindlich.

Gehalt an freier Säure richtig bemessen zu können, wird die Lösung vor dem Azetatzusatz neutralisiert. Gerade die Ausführung dieser Neutralisation hat aber Anlass zu vielen Meinungsverschiedenheiten und Misserfolgen gegeben.

Entsprechend der Tatsache[1]), dass eine verdünnte, neutrale Ferrilösung schon basische Salze enthält, bieten alle die Vorschriften eine geringere Gewähr für eine gute Trennung, welche jeden Säuregehalt vermeiden und die Neutralisation bei starker Verdünnung und in der Wärme vornehmen.

Die schwierige Neutralisation einer verdünnten Ferrilösung, deren Misslingen den Erfolg des ganzen Azetatverfahrens illusorisch machen kann, wird durch eine Arbeitsweise umgangen, welche vor kurzem von O. Brunck[2]) beschrieben worden ist. Ihre Ausführung unterscheidet sich von den übrigen Vorschriften dadurch, dass die salzsaure Lösung der Metalle nicht mit Alkalihydroxyd oder -karbonat neutralisiert, sondern durch Eindampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Säure befreit wird[3]). Zur Vermeidung der Bildung von basischem, wasserunlöslichem Eisenchlorid setzt man hierbei etwas Alkalichlorid zu, auf 1 Atom Eisen 2 Moleküle. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Wiederaufnehmen mit Wasser ist die Lösung nur noch schwach sauer. Entgegen Mittasch hebt Brunck hervor, dass beim praktisch-analytischen Arbeiten, zumal in der Metallanalyse, die Anwendung von Ammoniumazetat seltener als die von Natriumazetat sein wird, da die Gegenwart von Ammonsalzen bei den im Filtrate vorzunehmenden Operationen oft stören würde.

Die von Brunck beschriebene Art der Ausführung des Azetatverfahrens ist seit einer langen Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium mit bestem Erfolge in Gebrauch. Es bleibt nun noch die Aufgabe, die Zuverlässigkeit dieser eben so einfachen als sicher zum Ziele führenden Arbeitsweise experimentell zu belegen und genaue Grenzen für die Säuremengen festzustellen, welche bei Anwendung von Natriumazetat einerseits vorhanden sein müssen, andererseits noch zulässig sind.

---

[1]) Ostwald, Analyt. Chemie, 3. Aufl., S. 141.

[2]) Chemiker-Zeitung 28, 511 (1904).

[3]) Friedheim (Quant. Analyse, 262) dampft zum Verjagen freier Säure zwar ein, neutralisiert dann aber noch. — v. Buchka (Lehrbuch d. analyt. Chemie, II, S. 72) gibt kurz an: „Die freie Säure wird entweder durch Eindampfen oder durch vorsichtiges Neutralisieren entfernt."

zuführen. Auch bei künstlicher Beleuchtung ist der Farbenwechsel gut sichtbar, so dass diese Methode entschieden viel schneller als die bisher angewendete Tüpfelprobe ausführbar ist und überhaupt die Überlegenheit über die ältere Schwefelnatriummethode erreicht hat.

Versuch 1. Einstellung der Cyanidlösung mittels der Zinkchloridlösung.

100 *cc* Wasser, 10 *cc* Salmiaklösung, 10 *cc* Salzsäure und 20,0 *cc* Zinkchloridlösung wurden zum Kochen erhitzt, die Cyanidlösung in geringem Überschuss zufliessen gelassen und fast kochend heiss zurücktitriert. Als Indikator dienten 5 *cc* einer 1-prozentigen Uranylnitratlösung.

Zinklösung *cc*	Kaliumferrocyanidlösung *cc*	10 *cc* Zinklösung entsprechen Cyanidlösung *cc*	Anmerkung
22,1	22,4	10,15	Die weiteren Zahlen wurden erhalten, indem wieder Cyanidlösung zugefügt und darauf mit der Zinklösung wieder zurücktitriert wurde.
22,3	22,65	10,16	
22,4	22,8	10,18	
22,5	22,9	10,19	
22,55	22,95	10,18	

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, steigt der Verbrauch an der Cyanidlösung mit längerem Erhitzen, aber nur unmerklich, infolge Freiwerdens von Blausäure.

Versuch 2. 100 *cc* Wasser, 15 *cc* Salmiaklösung, 10 *cc* Salzsäure und 25,0 *cc* Zinkchloridlösung wurden bei 30° unter Anwendung der Tüpfelprobe titriert.

	Zinklösung *cc*	Kaliumferrocyanidlösung *cc*	10 *cc* Zinklösung entsprechen Cyanidlösung *cc*
a.	27,5	28,0	10,16
	27,65	28,2	10,20

Dieselbe Probe, mit 5 *cc* der Uranlösung versetzt und fast kochend ss titriert.

Zinklösung *cc*	Kaliumferrocyanidlösung *cc*	10 *cc* Zinklösung entsprechen Cyanidlösung *cc*	Anmerkung
28,75	29,2	10,15	Der Wirkungswert der Zinklösung ist hier also etwas geringer.
28,95	29,35	10,14	
29,05	29,5	10,15	
29,15	29,6	10,15	

Versuch 3. 100 *cc* Wasser, 10 *cc* Salmiaklösung, 5 *cc* Salzsäure rden bei Zimmertemperatur unter Anwendung der Tüpfelprobe titriert. : Lösung des Kaliumferrocyanides war für diesen Versuch aus klein stallisiertem, vollständig lufttrockenen und etwas zerriebenen Salz gestellt.

Zinklösung *cc*	Kaliumferrocyanidlösung *cc*	10 *cc* Zinklösung entsprechen Cyanidlösung *cc*	Anmerkung
24,15	24,60	10,18	
24,30	24,75	10,19	

Eine gleich zusammengesetzte Lösung wurde mit 3 *cc* einer 1-prozentigen Uranylchloridlösung versetzt und fast kochend heiss titriert.

20,6	20,6	10,00	Auch hier ist also der Wirkungswert der Zinklösung etwas geringer wie bei der Tüpfelprobe.
20,75	20,8	10,02	
21,0	21,1	10,05	
21,1	21,3	10,10	
21,2	21,45	10,12	
21,4	21,65	10.12	

III. Vergleich beider Methoden.

Um Anhaltspunkte zum Vergleich beider Arten der Titration für zproben zu gewinnen, wurden 2,5 *g* Zinkblende in Salzsäure gelöst, rauf wenig Salpetersäure zugefügt (nebenbei bemerkt, empfehle ich

diese Modifikation, ebenso wie bei Bleiglanz), filtriert, mit Schwefelsäure abgedampft, filtriert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtriert, mit Brom oxydiert, in einen 500 *cc*-Kolben, enthaltend 100 *cc* Ammoniak und 10 *cc* konzentrierte Ammonkarbonatlösung, filtriert, und der Kolben zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde ein bestimmter Teil für den Versuch verwendet. (Ich erwähne noch, dass grosse Mengen von Ammonsulfat den Gehalt des ausgefällten Eisenoxydhydrates an Zinkhydroxyd nach meiner Erfahrung zwar etwas verringern, jedoch nicht zum Verschwinden bringen; einige Zehntel-Prozente Zink entgehen so der Bestimmung, wenn man die Ausfällung nicht wiederholt).

a) Mit 5 *cc* Uranlösung versetzt, nach der Neutralisation mit 10 *cc* Salzsäure versetzt, fast kochend heiss titriert.

Kaliumferrocyanidlösung *cc*	Zum Zurücktitrieren verwendete Zinklösung *cc*	Für die Probe verbrauchte Zinklösung *cc*	Prozente Zink der Probe	Anmerkung
28,8	1,45	26,88	53,76	Unter der aus der Vergleichsprobe gefundenen Annahme berechnet, dass 10,17 *cc* der Cyanidlösung entsprechen 10 *cc* der Zinklösung, enthaltend 10 *g* Zink im Liter.
29,2	1,75	26,97	53,94	
29,45	1,95	27,01	54,02	
			Im Mittel: 53,88	

b) Nach der Neutralisation mit 10 *cc* Salzsäure versetzt, unter Anwendung der Tüpfelprobe bei 30° bestimmt.

Kaliumferrocyanidlösung *cc*	Zum Zurücktitrieren verwendete Zinklösung *cc*	Für die Probe verbrauchte Zinklösung *cc*	Prozente Zink der Probe	Anmerkung
28,65	1,75	26,87	53,74	Unter der aus der Vergleichsprobe gefundenen Annahme berechnet, dass 10,18 *cc* der Cyanidlösung entsprechen 10 *cc* der Zinklösung, enthaltend 10 *g* Zink im Liter.
28,80	1,80	26,97	53,94	
28,95	2,05	26,86	53,72	
			Im Mittel: 53,80	

Fasse ich die Resultate zusammen, so ergibt sich oder wird neuerdings bestätigt:

1. Grössere Mengen von Salzen, unter anderem Chlorammonium, steigern den Verbrauch an Kaliumferrocyanid nur langsam. 2. Salzsäure in steigender Menge vermehrt ebenfalls langsam den Verbrauch, darf jedoch nicht in Mengen von mehr als 20 *cc* (vom spezifischen Gewicht

1,075) auf 100—150 *cc* Flüssigkeit vorhanden sein. 5 *cc* reichen vollkommen aus. 3. Da freie Salpetersäure nicht vorhanden sein darf, empfiehlt sich für die heisse Methode Uranylchlorid statt Uranylnitrat.

In der Absicht, die Reaktion noch deutlicher zu machen, habe ich unter anderem versucht, Eisenchlorid in sehr geringer Menge zuzusetzen (zum Beispiel 1—2 Tropfen einer Lösung, erhalten aus 1 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid auf 50 *cc* Wasser), fand dies aber nicht für zweckmäfsiger.

Ferner habe ich das Uransalz durch Molybdän- oder Wolframsalz zu ersetzen versucht, aber nur bei letzterem liess sich ein ziemlich deutlicher Farbenumschlag von grünlich in gelb wahrnehmen, genügend, die Beendigung der Reaktion anzuzeigen. Doch ziehe ich das Uransalz als Indikator entschieden vor, und zwar das Chlorid.

Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Azetatverfahren.

Von

W. Funk.

(Aus dem chem. Labor. d. kgl. Bergakademie Freiberg Sa.)

Einleitendes.

Die Zahl der Methoden, welche zur Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe von einander dienen, ist ziemlich gross. Ebenso sind auch die Ansichten über Güte und Brauchbarkeit einzelner derselben recht verschieden, so dass erst weitere eingehende Untersuchungen hinsichtlich dieser Punkte völlige Klarheit schaffen können. Ich habe nun eine Reihe dieser Verfahren einer Prüfung unterzogen, deren Resultate ich jetzt und später an dieser Stelle mitteilen werde. Bei dem grossen Umfange des Stoffes beschränke ich mich auf eine Anzahl Methoden zur Trennung des Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks, die wegen ihrer häufigen Anwendung allgemeineres Interesse verdienen.

Schon an anderer Stelle[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass die in der qualitativen Analyse übliche Trennung des Eisens von Mangan, Nickel und Kobalt durch Ammoniak für quantitative Analysen kaum zu benutzen ist und dass auch die Trennung des Eisens von Zink durch Ammoniak,

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 18, 1687 (1905).

die für technische (titrimetrische) Zinkproben wohl brauchbar ist, für ausschliesslich gewichtsanalytische Bestimmungen aus verschiedenen Gründen nicht empfohlen werden kann. Vielmehr benutzt man in der Gewichtsanalyse andere Verfahren zur Trennung des (dreiwertigen) Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, und zwar beruht bei allen die Abscheidung des Eisens auf der Hydrolyse einer Ferrilösung, bei gewöhnlicher oder gesteigerter Temperatur unter Bildung des Hydroxydes oder eines basischen Salzes des Eisens. Hierher gehören das Baryumkarbonatverfahren[1], das Kessler'sche Sulfatverfahren, das Ammoniumkarbonat-, Succinat-, Azetat- und Formiatverfahren. — Von diesen Methoden soll zunächst die vorletzte, später die letzte eingehend besprochen werden.

Allgemeines.

Die älteren Untersuchungen über das Azetatverfahren kommen ausser der von J. Jewett[2]) für diese Arbeit kaum in Betracht.

Eine vollständige Aufzählung derselben findet sich bei A. Mittasch[3]), der vor einiger Zeit eingehende Untersuchungen über die Genauigkeit der Azetatmethode angestellt hat. Während die übrigen Chemiker nur die Trennung des Eisens von Mangan (in Ferromanganen etc.) behandelten, berücksichtigte Jewett auch die Anwesenheit von Nickel, Kobalt und Zink. Seine Arbeitsweise war folgende: Die mit Natriumkarbonat neutralisierte und je 0,2 *g* Eisen und Nickel, beziehungsweise Mangan etc., enthaltende Lösung wurde mit bis zu 5 Volumen-Prozent freier Essigsäure und dem zehnfachen Gewicht des Eisens an Natriumazetat versetzt (1 Gewichtsteil Fe erfordert theoretisch 7,3 Gewichtsteile $NaC_2H_3O_2 + 3 H_2O$), zum Sieden erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und mit Natriumazetat enthaltendem, heissem Wasser ausgewaschen. Bei einem Gehalte der Lösung von 4 Volumen-Prozent freier Essigsäure war nach Jewett das gefällte basische Ferriazetat praktisch frei von Mangan und Zink, während es auch bei 5 Volumen-Prozent noch zirka 0.3 Gewichts-Prozente Nickel oder Kobalt enthielt. Bei einem höheren Säuregehalte der Lösung als 5 Volumen-Prozente blieb Eisen in Lösung. Bei Jewett's Versuchen wurden also stets gewisse Mengen freier Essigsäure

[1]) Auf einen Nachteil desselben bei Anwesenheit von Mangan wies kürzlich Blum hin [diese Zeitschrift **44**, 7 (1905)].

[2]) Diese Zeitschrift **21**, 262 (1882).

[3]) Diese Zeitschrift **42**, 492 (1902).

m spezifischen Gewicht 1,044, das heisst 1 *cc* = rd. 0,339 *g* $C_2H_4O_2$) gesetzt. Bringt man letztere in Beziehung zu den angewandten ngen Natriumazetat (stets 2 *g*), so ergibt sich folgende Tabelle, deren erte ich später zum Vergleiche heranziehen werde:

Zugesetzt Essigsäure in Vol.-Proz.	Entsprechend Essigsäure vom spez. Gew. 1,044 *cc*	Entsprechend $C_2H_4O_2$ *g*	v = Verhältnis der angew. Natriumazetatmenge zur angew. Essigsäuremenge
0,33	1	0,34	5,9
1	3	1,02	2,0
2	6	2,03	1,0
3	9	3,05	0,7
4	12	4,07	0,5
5	15	5,09	0,4

Nach Jewett kann also nur Mangan und Zink, nicht aber Nickel l Kobalt durch einmalige Fällung des Eisens als basisches Azetat ı letzterem Metall getrennt werden.

In den analytischen Handbüchern wird meist schlechthin nur von er Trennung bei ein-, eventuell zweimaliger Fällung des Eisens ge-ochen. Auch nach Hampe[1]) und Pufahl[2]) ist zur Trennung des ıks, beziehungsweise des Nickels und Kobalts, von Eisen eine öftere sführung des Azetatverfahrens erforderlich. Am weitesten geht in ser Forderung allerdings Borgström[3]), der gar von einer 4- bis ıaligen Wiederholung spricht. Nach Meineke[4]) gibt das Azetat-fahren bei der Trennung grösserer Mengen Eisen von kleineren ngen Mangan etc. gute Resultate, während de Koninck[5]) diese age bei Anwesenheit grösserer Mengen dieser Metalle ausdrücklich en lässt. Bei Cl. Winkler[6]) findet sich dagegen eine Angabe, dass Trennung des Eisens von Zink nach dem Azetatverfahren (bei der ıkblendeuntersuchung) gut gelingt.

[1]) Diese Zeitschrift 17, 359 (1878).
[2]) Lunge-Böckmann, Chem.-Techn. Unt.-Meth., 4. Aufl., II, 327.
[3]) Bull. d. l. comm. géol. de Finlande No. 14, 73 (1903); Chemiker-Zeitung 1904, S. 353. Chem. Zentralblatt 1905, I, S. 1667.
[4]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1, 224 (1888).
[5]) Mineralanalyse, I, 605.
[6]) Maſsanalyse, 3. Aufl., S. 135.

Mittasch (a. a. O.) hat gezeigt, dass letzteres für den Fall der Eisen-Mangantrennung unter den verschiedensten Verhältnissen bei einmaliger Ausführung zum Ziele führt. Nach ihm ist die Trennung am vollständigsten, wenn bei der Fällung etwas freie Essigsäure vorhanden ist und die Menge des neutralen Azetats und der Essigsäure ungefähr in molekularem Verhältnisse stehen. Die zuzusetzende Menge Essigsäure bemisst sich daher nach der Reaktion des angewandten Azetats. Dem Zusatze der Essigsäure soll eine Neutralisation der Lösung vorausgehen. Endlich empfiehlt Mittasch, das Azetat bei Siedetemperatur zuzusetzen und anstatt des Natriumsalzes Ammoniumazetat anzuwenden.

Der Vorgang der Abscheidung des basischen Ferriazetates ist bekanntlich ein umkehrbarer und daher so zu schreiben:

$$Fe(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2(C_2H_3O_2) + 2CH_3COOH.$$

Nur bei Temperatursteigerung verläuft er von links nach rechts, und es tritt bei einer bestimmten Temperatur ein Endzustand ein, in dem der Eisenniederschlag mit der wenig freie Essigsäure enthaltenden Lösung im Gleichgewicht steht. Sinkt die Temperatur, so wird die Hydrolyse wieder unvollständig: das Gleichgewicht wird gestört und die Reaktion verläuft in umgekehrter Richtung, im Sinne obiger Gleichung von rechts nach links. Die Mittel, welche man zur Verhütung einer teilweisen Wiederauflösung des Eisenniederschlages anwendet, sind die, welche allgemein zur Vermeidung der Bildung kolloidaler Lösungen dienen: Die mit dem Niederschlag in Berührung kommende Flüssigkeit muss heiss sein, ebenso das Waschwasser, dem man gleichzeitig ein indifferentes Salz, am einfachsten Natriumazetat, zusetzen kann. Endlich muss, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz, die Konzentration der freien Essigsäure gering sein. Daher vermeidet man von vorn herein einen Gehalt der Lösung an freier Säure und schwächt die Wirkung der bei der Hydrolyse frei werdenden Essigsäure durch starke Verdünnung ab. Ein Zusatz von überschüssigem Natriumazetat wirkt aus bekannten Gründen in gleichem Sinne günstig.

Die richtige Temperatur der Lösung ist leicht einzuhalten und die zweckmäfsige Verdünnung leicht herzustellen. Anders ist es mit dem absoluten Säuregehalte der Flüssigkeit. Die von letzterem abhängige Säurekonzentration darf, wie schon Mittasch betont, keine so hohe sein, dass Eisen in Lösung bleibt; andererseits ist aber eine gewisse Menge freier Säure notwendig, um ein teilweises Mitfallen noch vorhandener Metalle, besonders von Mangan, zu verhindern. Um nun den

Gehalt an freier Säure richtig bemessen zu können, wird die Lösung vor dem Azetatzusatz neutralisiert. Gerade die Ausführung dieser Neutralisation hat aber Anlass zu vielen Meinungsverschiedenheiten und Misserfolgen gegeben.

Entsprechend der Tatsache[1]), dass eine verdünnte, neutrale Ferrilösung schon basische Salze enthält, bieten alle die Vorschriften eine geringere Gewähr für eine gute Trennung, welche jeden Säuregehalt vermeiden und die Neutralisation bei starker Verdünnung und in der Wärme vornehmen.

Die schwierige Neutralisation einer verdünnten Ferrilösung, deren Misslingen den Erfolg des ganzen Azetatverfahrens illusorisch machen kann, wird durch eine Arbeitsweise umgangen, welche vor kurzem von O. Brunck[2]) beschrieben worden ist. Ihre Ausführung unterscheidet sich von den übrigen Vorschriften dadurch, dass die salzsaure Lösung der Metalle nicht mit Alkalihydroxyd oder -karbonat neutralisiert, sondern durch Eindampfen auf dem Wasserbade von überschüssiger Säure befreit wird[3]). Zur Vermeidung der Bildung von basischem, wasserunlöslichem Eisenchlorid setzt man hierbei etwas Alkalichlorid zu, auf 1 Atom Eisen 2 Moleküle. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade und Wiederaufnehmen mit Wasser ist die Lösung nur noch schwach sauer. Entgegen Mittasch hebt Brunck hervor, dass beim praktisch-analytischen Arbeiten, zumal in der Metallanalyse, die Anwendung von Ammoniumazetat seltener als die von Natriumazetat sein wird, da die Gegenwart von Ammonsalzen bei den im Filtrate vorzunehmenden Operationen oft stören würde.

Die von Brunck beschriebene Art der Ausführung des Azetatverfahrens ist seit einer langen Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium mit bestem Erfolge in Gebrauch. Es bleibt nun noch die Aufgabe, die Zuverlässigkeit dieser eben so einfachen als sicher zum Ziele führenden Arbeitsweise experimentell zu belegen und genaue Grenzen für die Säuremengen festzustellen, welche bei Anwendung von Natriumazetat einerseits vorhanden sein müssen, andererseits noch zulässig sind.

---

1) Ostwald, Analyt. Chemie, 3. Aufl., S. 141.

2) Chemiker-Zeitung 28, 511 (1904).

3) Friedheim (Quant. Analyse, 202) dampft zum Verjagen freier Säure zwar ein, neutralisiert dann aber noch. — v. Buchka (Lehrbuch d. analyt. Chemie, II, S. 72) gibt kurz an: „Die freie Säure wird entweder durch Eindampfen oder durch vorsichtiges Neutralisieren entfernt.“

Denn schon Brunck hebt hervor, dass die von Mittasch ausschliesslich für Ammoniumazetat ermittelten Bedingungen nicht ohne weiteres auf das Arbeiten mit Natriumazetat übertragbar sind. Ausserdem soll durch Wiederholung der Versuche J. Jewett's nochmals die Trennung des Eisens von den zweiwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe geprüft werden.

Experimentelles.

Ist in der betreffenden Lösung sämtliches Eisen oder ein Teil desselben als Ferrosalz vorhanden, so ist dieses vor dem Azetatverfahren mittels eines der üblichen Oxydationsmittel in Ferrisalz überzuführen. Bei den folgenden Versuchen wurde stets eine reine Eisenchloridlösung benutzt, die erhalten worden war durch Auflösen von elektrolytisch abgeschiedenem[1]) Eisen in Chlorwasserstoffsäure und Oxydation der Chlorürlösung. Der Gehalt wurde gewichtsanalytisch ermittelt: 1 *cc* = 0,007601 *g* Fe.

1. Ermittelung der bei der quantitativen Ausfällung des Eisens zulässigen Grenzen des Gehaltes der Lösung an freier Essigsäure.

Ein bestimmtes Volumen Ferrilösung wurde nach Zusatz der erforderlichen Menge Kaliumchlorid und von etwas Salzsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade fast gänzlich von Säure befreit und der oberflächlich zerriebene und noch ganz kurze Zeit erhitzte Salzrückstand in wenig Wasser gelöst. Dann wurde die Flüssigkeit in der Kälte mit einer ungefähr abgewogenen, vorher in wenig Wasser gelösten und ganz schwach mit Essigsäure angesäuerten Menge Natriumazetat versetzt (hier der Einfachheit halber in Form einer Lösung von bekanntem Salz- und Säuregehalt in grösserer Menge vorrätig). In manchen Fällen wurde zu der Ferrilösung noch eine gewisse Menge $^{n}/_{1}$-Essigsäure hinzugefügt.

Die in der Flüssigkeit vor der Ausfällung des basischen Ferriazetates vorhandene freie Essigsäure konnte demnach von dreierlei Herkunft sein:

1. Sie stammte aus der ganz schwach essigsauren Natriumazetatlösung, von welcher 3 *cc* = 1 *g* $NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$ = zirka 0,009 *g* $C_2H_4O_2$ entsprachen, das heisst einem Gehalte an

[1]) Nach Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Chemie, II, S. 70 ff.

freier Säure, der bei den meisten numerischen Angaben vernachlässigt werden konnte.

2. Sie entstand beim Zusatz des Natriumazetates zur schwach salzsauren Ferrilösung.
3. Sie wurde absichtlich zugesetzt.

Die Anwesenheit der unter 1 und 2 genannten Säuremengen lässt ch nicht vermeiden; ihre Summe ist in folgendem zuweilen als primär vorhandene Essigsäure bezeichnet. — Es erscheint nun vor lem die Ermittelung derjenigen Essigsäuremengen wichtig, die beim usatz des Natriumazetates zu der Eisenlösung frei werden; in erster inie handelt es sich also um die Bestimmung der beim Eindampfen er Ferrilösung unter wechselnden Verhältnissen zurückbleibenden lengen Chlorwasserstoffsäure. Diese Bestimmungen können zwar nur rientierenden Charakter tragen, geben aber für das praktische Arbeiten umerhin wertvolle Aufschlüsse. Dabei wurde folgendermaſsen verhren: Abgemessene Volumina Eisenchloridlösung, entweder 20 *cc* = 0,1520 *g* Fe oder 40 *cc* = 0,3040 *g* Fe, wurden in eine Porzellanhale fliessen gelassen, dann 1, beziehungsweise 2 *cc* Chlorwasserstoffure (spezifisches Gewicht 1,124) und Kaliumchlorid, 0,5 *g*, beziehungseise 1 *g*, zugesetzt. Um zu sehen, in welchem Maſse die zurückeibende Säuremenge mit der des Salzes wächst, zum Beispiel bei egenwart grösserer Mengen anderer Metallchloride, wurden in anderen illen bestimmte Quanten eines indifferenten Salzes zugesetzt, der Einchheit halber wieder Kaliumchlorid. Das Eindampfen der Lösungen f dem Wasserbade geschah in üblicher Weise, wobei sich der Salzckstand zuerst gelb, dann dunkler, bis orangerot, färbt. Die beim ndampfen einer Ferrilösung mit Kaliumchlorid gebildeten Kristalle stehen sowohl nach älteren als neueren Untersuchungen aus $2\,KCl \cdot FeCl_3 + H_2O$, während bei Anwendung von Natriumchlorid nach inrichsen und Sachsel[1] nur eine Reihe von Mischkristallen, in Doppelsalz gebildet wird. — Nachdem der Salzrückstand mit dem asstab oberflächlich zerrieben und noch einige Zeit erhitzt, die freie ure also praktisch verjagt worden war, wurde mit wenig Wasser fgenommen, in dem sich alles klar löste. Nach Überspülen der üssigkeit in einen Messkolben und Zusatz von $^n/_{10}$-Natriumhydroxyd Überschuss wurde zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und durch

[1] Zeitschrift f. physik. Chemie 1904, S. 81—99.

ein trockenes Filter filtriert. In einem aliquoten Teile des Filtrates wurde die noch vorhandene Menge freien Alkalis titrimetrisch bestimmt und nun die beim Eindampfen der Ferrilösung zurückgebliebene Menge Salzsäure berechnet, aus welcher sich die beim Zusatz von Natriumazetat gebildete äquivalente Menge Essigsäure ergab. Die Ergebnisse habe ich tabellarisch zusammengestellt:

Versuchsreihe I.

No.	Angewandt Fe	Zugesetzt		Dauer des Erhitzens nach Eindampfen und Zerreiben	Gefunden HCl	Entsprechend $C_2H_4O_2$
		KCl	HCl (spez. Gew. 1.124)			
	g	*g*	*cc*		*g*	*g*
1	0,1520	0,5	1	5 Min.	0,018	0,029
2	0,3040	1	2	10 „	0,031	0,052
3	0,1520	2	1	10 „	0,022	0,036
4	0,1520	2	1	10 „	0,022	0,036
5	0.1520	4	1	10 „	0,035	0,058
6	0,3040	6	2	20 „	0,050	0,083
7	0,1520	2	1	30 „	0,022	0.036
8	0,1520	1	1	0 „	0,194	0.330

Die zurückbleibenden Mengen Chlorwasserstoffsäure sind hiernach bei zweckmäfsigem Arbeiten (No. 1—7) durchaus nicht gross: sie schwanken etwas nach den vorhandenen Chloridmengen (No. 1, 2, 3, 5, 6), — nehmen aber nicht in gleichem Mafse wie letztere zu, — ferner etwas nach der Dauer des Erhitzens. Ein längeres Erhitzen des Rückstandes ais 5 Minuten ist überflüssig; bei zu langer Dauer desselben kann sich sogar ein Hauch wasserunlöslichen, basischen Eisenchlorides bilden.

Ich fahre nunmehr in der Beschreibung der Ausführung des Azetatverfahrens selbst fort: Nach Zusatz des Natriumazetates und Verdünnen der tiefrotbraunen Lösung wurde durch Erhitzen die Ausfällung des basischen Ferriazetates herbeigeführt. Hierbei erhitzt man zur Vermeidung sich an der Schalenwandung festsetzender Krusten die Flüssigkeit nur allmählich und mit kleiner Flamme, und zwar nur den Boden der Schale, wodurch ein nachteiliges Überhitzen der Schalenwandung verhindert wird. Vor dem Ausflocken des basischen Azetates und während desselben rührt man fleissig um, wodurch der zuerst recht

voluminöse Niederschlag dichter wird und sich besser absetzt. Letzterer wird heiss abfiltriert und ausgewaschen. Bei zu lange fortgesetztem Erhitzen der Flüssigkeit oder sonst inkorrekt verlaufender Fällung erhält man schleimige Niederschläge, die das Filtrieren erschweren, besonders auch beim Vorhandensein zu grosser Mengen freier Essigsäure. Das basische Ferriazetat wurde nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak gefällt und als Oxyd gewogen.

Das Gesamtvolumen betrug in allen Fällen 300—400 *cc*, in einem Falle (Tabelle II, No. 16) 550 *cc*.

Versuchsreihe II.

Angewandt: 20 *cc* = 0,1520 *g* Fe, entsprechend 0,2173 *g* Fe_2O_3
oder 40 *cc* = 0,3040 *g* « « 0,4346 *g* «

No	Angewandt auf 1 Atom Fe		Verhältnis der angew. Natriumazetatmenge zur angew. Essigsäuremenge v =	Gefunden Fe_2O_3	Differenz
	Moleküle $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$	Moleküle $C_2H_4O_2$		*g*	*g*
1	3,20	0,24	30,0	0,2173	± 0,0000
2	3,20	0,67	10,9	0,2170	— 0,0003
3	3,20	1,14	7,1	0,2157	— 0,0016
4	3,20	1,82	4,0	0,2155	— 0,0018
5	3,20	3,41	2,1	0,2163	— 0,0010
6	3,20	6,58	1,1	0,2146	— 0,0027
7	4,54	1,89	5,5	0,2172	— 0,0001
8	4,54	3,47	3,0	0,2173	± 0,0000
9	4,54	5,05	2,0	0,2166	— 0,0007
10	6,14	0,30	46,0	0,2171	— 0,0002
11	6,14	1,89	7,4	0,2171	— 0,0002
12	6,14	3,47	4,6	0,2171	— 0,0002
13	6,14	6,64	2,1	0,2170	— 0,0003
14	6,14	9,80	1,4	0,2176	+ 0,0003
15	8,81	13,03	1,5	0,2174	+ 0,0001
16	6,67	0,27	55,6	0,4342	— 0,0004
17	18,35	25,82	1,2	0,2149	— 0,0024

Bei 1, 2, 7, 8, 10—16 ist die Ausfällung des Eisens als quantitativ anzusehen. Man erkennt, dass dies vor allem von der Grösse des Verhältnisses v abhängt. In keinem Falle der quantitativen Abscheidung darf v kleiner als 1,4 werden, bezogen auf kristallisiertes

Natriumazetat und reine Essigsäure. Dieser Wert gilt aber nur bei Gegenwart bis zum doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Natriumazetat, während für geringere Mengen dieses Salzes etwa $v = 2{,}15$ die untere Grenze bildet. Wendet man nur die theoretisch erforderliche Menge an, so bleibt schon bei bedeutend grösserem v (zum Beispiel 7,1) Eisen in Lösung. Man erkennt sehr deutlich die abschwächende Wirkung des überschüssigen Natriumazetates auf die freie Essigsäure; die zulässige Menge der letzteren hängt somit ab von der ihres angewandten Natriumsalzes.

Die von Jewett (s. o.) angewandten Essigsäuremengen sind im Vergleich zu den bei meinen Versuchen vorhandenen ziemlich gross, teilweise sogar so gross, dass bei ihnen nach meinen Erfahrungen die Ausfällung des Eisens keine quantitative mehr sein kann (von $v \gtrless 1$ ab). Nach Jewett liegt aber bei der Trennung des Eisens von Mangan und Zink der günstigste Fall bei einem Gehalte von 4 Volumen-Prozent Essigsäure, entsprechend $v = 0{,}5$. Eine Erklärung für diese widersprechenden Befunde lässt sich bei der kurzen Beschreibung von Jewett's Arbeitsweise kaum geben.

Das Verhältnis v ist ferner auf die Temperatur von Einfluss, bei der die hydrolytische Spaltung des neutralen Ferriazetates vollendet ist. War ausser der primären gar keine Säure vorhanden, so bildet sich der Niederschlag schon bei etwa 60° (No. 1, 16), während bei den relativ höchsten Säuregehalten (No. 5, 6) kürzeres oder längeres Kochen nötig war. Nur in den ersten Fällen erscheint nach dem Absitzen des Niederschlags die Flüssigkeit völlig farblos, sonst schwach gelblich bis hellrotbraun. Nach No. 1, 2 genügt schon die theoretische Menge Natriumazetat zur Ausfällung des Eisens, unter der Bedingung, dass v gross genug ist; zweckmäfsig wendet man aber einen Überschuss an, der jedoch wiederum nicht unnötig gesteigert zu werden braucht, was nur das Auswaschen der Eisen- und der in den Filtraten abzuscheidenden Metallniederschläge erschweren würde. Beim praktischen analytischen Arbeiten, wo die Menge des vorhandenen Eisens nur annähernd bekannt ist, wendet man nach Brunck einen sicheren Überschuss an, etwa die doppelte bis anderthalbfache Menge Natriumazetat. Dabei sucht man mit einem Minimum freier Essigsäure auszukommen und begnügt sich mit der primär vorhandenen oder setzt aufserdem nur ganz wenig zu, so dass die gesamte Menge der vorhandenen freien Essigsäure, bei Anwesenheit des zwei- bis anderthalbfachen der theoretisch erforder-

lichen Menge Natriumazetat, auf keinen Fall mehr als 3/4 bis 1/5 der letzteren beträgt, das heisst v im Minimum 1,2, beziehungsweise 2,5 ist.

2. Die Trennung des Eisens von Mangan.

Die Ausführung des Azetatverfahrens erfolgte wie bei 1); nur wurde der Kalium-Eisenchloridlösung vor dem Eindampfen noch ein abgemessenes Volumen einer Manganchlorürlösung zugesetzt, die folgendermafsen dargestellt worden war: Kaliumpermanganat wurde durch längeres Erwärmen mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zersetzt, dann die Lösung konzentriert, mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt zur Abscheidung eventuell vorhandenen Kupfers, Bleis, Nickels, Zinks etc. Nachdem im Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt worden war, wurde in der heissen Lösung etwas reines, frisch gefälltes Mangankarbonat suspendiert zur Fällung von Eisen und Aluminium und dann das Mangan mit Ammoniak und Brom als höheres hydratisches Oxyd gefällt, dieses nach Auswaschen mit heissem Wasser in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung noch zweimal wiederholt, das letzte Mal unter Anwendung von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. Nun wurde der Niederschlag durch Behandeln mit einer ungenügenden Menge Salzsäure in der Wärme in Lösung gebracht und so nach dem Filtrieren eine neutrale Manganchlorürlösung erhalten. Die Gehaltsbestimmung derselben geschah

a) nach der Volhard'schen Mangansulfatmethode,
b) nach der Sulfidmethode, in der Modifikation nach Olsen, Clowes und Weidmann[1]).

Erstere Methode kommt nur zur endgültigen Bestimmung des Mangans in Betracht und diente zur Kontrolle des Gehaltes der Manganchlorürlösung, beziehungsweise der nach b) erhaltenen Resultate, während für Trennungen nur die Abscheidung des Mangans als Schwefelmetall brauchbar ist, zumal letzteres völlig alkalifrei erhalten werden kann. — Der Gehalt der Manganchlorürlösung war folgender: 1 *cc* = 0,007084 *g* Mn.

Die bei den nach dem Azetatverfahren ausgeführten Eisen-Mangantrennungen erhaltenen Resultate geben Tabelle III und IV wieder:

---

1) Journal of the americ. chemical Society 26, 1622—27; Chem. Zentralblatt 1905, I, S. 468.

ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Ammoniumsulfat metallisches Nickel dargestellt wurde. Da dieses noch etwas Eisen enthielt, wurde es in Salpetersäure gelöst, in Sulfat verwandelt und abermals elektrolytisch abgeschieden. Das nunmehr völlig eisen- und manganfreie Nickel diente zur Herstellung einer Nickelchlorürlösung, deren Gehalt ebenfalls auf elektrolytischem Wege ermittelt wurde: 1 *cc* = 0,007263 *g* Ni.

II. Kobaltlösung: Als Ausgangsmaterial diente metallisches Kobalt in kompakter Form. Die Abscheidung des Kohlenstoffs, Siliziums und der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe aus der salzsauren Lösung erfolgte wie beim Nickel. Dann wurde im Filtrat das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit gefällt, dieses nach einigem Auswaschen in Salzsäure gelöst und nun eine Kobaltsulfatlösung hergestellt, die in der beim Nickel angegebenen Weise der Elektrolyse unterworfen wurde, unter gleichzeitigem Zusatz mehrerer Gramme Ammoniumsulfit[1]. Da die beim Kobalt gebliebenen Mengen Eisen und Mangan der Arbeitsweise gemäfs nur ganz geringe waren, erwies sich das metallische Kobalt schon nach der ersten elektrolytischen Abscheidung als rein, und es diente nun, in gleicher Weise wie Nickel, zur Darstellung einer Chloridlösung: 1 *cc* = 0,005841 *g* Co.

III. Zinklösung: Umgeschmolzenes, reinstes Elektrolytzink wurde mit einer unzureichenden Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, der Rückstand abfiltriert und die Lösung nochmals auf Verunreinigungen geprüft. Die Gehaltsbestimmung erfolgte

a) durch Ausfällung als basisches Karbonat und Wägen als Oxyd.
b) durch Elektrolyse der mit Kalilauge in geringem Überschuss versetzten Lösung: 1 *cc* = 0,005212 *g* Zn.

Die Ausführung des Azetatverfahrens geschah nun in gleicher Weise wie bei 2. Die Bestimmung des Nickels und Kobalts erfolgte durch Fällung mit Kaliumhydroxyd, Überführen der Niederschläge in Sulfat und elektrolytische Abscheidung der Metalle. Waren geringe Mengen Eisen mit ins Filtrat gegangen, so mussten sie beim Zusatz von Ammoniak zur Doppelsulfatlösung vor der Elektrolyse sichtbar werden. — Die Bestimmung des Zinks geschah in üblicher Weise als Oxyd.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 861 (1905).

Versuchsreihe V.

. **Angewandt**: 0,2175 *g* Fe; 0,1470 *g* Ni;
Zugesetzt: 2,3 *g* krist. Natriumazetat; 0,57 *g* Essigsäure;
Gefunden: 0,3109 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,2175 *g* Fe; 0,1467 *g* Ni.
Angewandt: 0,0304 *g* Fe; 0,1470 *g* Ni;
Zugesetzt: 0,5 *g* krist. Natriumazetat, — Essigsäure;
Gefunden: 0,0436 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,0305 *g* Fe; 0,1467 *g* Ni.
Angewandt: 0,1140 *g* Fe; 0,1168 *g* Co;
Zugesetzt: 1,7 *g* krist. Natriumazetat; 0,1 *g* Essigsäure;
Gefunden: 0,1635 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1144 *g* Fe; 0,1172 *g* Co.
Angewandt: 0,1520 *g* Fe; 0,0584 *g* Co;
Zugesetzt: 2,3 *g* krist. Natriumazetat; 0,18 *g* Essigsäure;
Gefunden: 0,2166 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1515 *g* Fe; 0,0581 *g* Co.
Angewandt: 0,1520 *g* Fe; 0,1042 *g* Zn;
Zugesetzt: 2,3 *g* krist. Natriumazetat; 0,57 *g* Essigsäure;
Gefunden: 0,2171 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1519 *g* Fe; 0,1302 *g* ZnO, entsprechend 0,1046 Zn.
. **Angewandt**: 0,1520 *g* Fe; 0,1042 *g* Zn;
Zugesetzt: 1,2 *g* krist. Natriumazetat; 0,06 *g* Essigsäure;
Gefunden: 0,2167 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1516 *g* Fe; 0,1292 *g* ZnO, entsprechend 0,1038 *g* Zn.

Die Eisenniederschläge waren gänzlich rein bis auf Spuren Kobalt i 3 und Spuren Zink bei 5.

Diese Versuche zeigen, dass die Trennung des Eisens von Nickel. ›balt und Zink nach dem Azetatverfahren bei einmaliger Ausführung ter den gleichen Verhältnissen gelingt wie bei der Eisen-Mangan-nnung, was zugleich Jewett's Angaben widerlegt, nach dem bei ıwesenheit von Nickel und Kobalt eine Wiederholung des Azetatver-hrens erforderlich ist.

Zusammenfassung.

Zuerst sei nochmals auf die ebenso einfache als mühelose Art der orbereitung der betreffenden Ferrilösung für die Fällung des basischen isenazetates hingewiesen, nämlich durch Eindampfen der salzsauren Flüssigkeit auf dem Wasserbade und Wiederaufnehmen mit Wasser, wodurch stets eine gleichmäfsig schwach saure Lösung erhalten wird, im Gegensatz zu den sonst meist üblichen Neutralisationsverfahren.

Die Azetatmethode liefert bei einmaliger Ausführung sowohl für die Trennung des Eisens von Mangan als auch von Nickel, Kobalt und Zink richtige Werte, wobei man jedoch die Verhältnisse von der Fällung mit Ammoniumazetat nur mutatis mutandis auf die mit Natriumazetat übertragen darf. Bei der im Allgemeinen wohl häufigeren Anwendung des letzteren Salzes ist die Arbeitsweise am einfachsten folgende: Die Metallchloridlösung wird, unter Zusatz von etwa 0,35 *g* Kaliumchlorid auf 0,1 *g* Eisen, in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade eingedampft, darauf der Rückstand oberflächlich zerrieben, noch einige Minuten erhitzt und dann in 10—20 *cc* Wasser gelöst. Man braucht mit dem Verjagen der freien Säure nicht übermäfsig behutsam zu verfahren: es soll sogar eine geringe Menge zurückbleiben, zur Bildung freier Essigsäure, wofür man dann letztere als solche nicht zusetzt. Hierauf gibt man zur konzentrierten Ferrilösung die anderthalbfache bis doppelte Menge des theoretisch erforderlichen Natriumazetates zu. Letzteres hatte man in Wasser gelöst und die Lösung, wenn nötig, schwach mit Essigsäure angesäuert. Nun verdünnt man, bei 0,2 *g* Eisen auf 400—500 *cc*, erhitzt unter Umrühren allmählich auf 60—70°, bei welcher Temperatur sich der Niederschlag abscheidet, lässt absitzen, dekantiert, bringt den Niederschlag auf's Filter und wäscht mit heissem Wasser aus.

Freiberg, September 1905.

Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen.[1])

Von

Adolf Jolles.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.

In einer grossen Anzahl von Vegetabilien sind Pentose liefernde Substanzen enthalten, deren Bestimmung in Textilstoffen, zum Beispiel Jute, besonders aber bei Futtermitteln, wie Rübenschnitzeln, Stroh etc., von Wichtigkeit ist. Es sind daher bereits mehrfach Methoden zur Pentosen-Bestimmung ausgearbeitet worden, die alle darauf beruhen, dass die Pentosen durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergehen, dessen Menge nach verschiedenen Verfahren bestimmt werden kann. Die übrigen in den Faserstoffen vorhandenen Kohlenhydrate liefern höchstens Spuren Furfurol. Die quantitative Bestimmung des

[1]) Der Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt.

Furfurols geschieht durch Fällen mit Phenylhydrazin und Wägen des ausgefallenen Hydrazons [1]), oder besser durch Fällung mit Phlorogluzin [2]) Besonders letztere Methode ist von Tollens und seinen Schülern genau ausgearbeitet [3]) und allgemein angenommen worden. Immerhin sind bei der Berechnung der Resultate Korrekturen für die Löslichkeit des Kondensationsproduktes anzubringen, und das Trocknen und Wägen des Niederschlages ist etwas umständlich. Es ist daher erklärlich, dass auch eine Anzahl von titrimetrischen Methoden vorgeschlagen wurde, so die Titration mittels Phenylhydrazins [Indikator: Anilinazetat [4]) oder Fehling'sche Lösung [5])] oder Anwendung eines Überschusses an Phenylhydrazin [6]) und gasvolumetrische Bestimmung desselben. Infolge der Unbeständigkeit der Phenylhydrazinlösungen und anderweitiger Nachteile haben diese Bestimmungsverfahren keine ausgedehnte Anwendung gefunden.

Die von Neuberg [7]) vorgeschlagene Methode zur Isolierung der Arabinose sei hier blos erwähnt, da sich die vorliegende Arbeit mit der Bestimmung der Gesamt-Pentosen beschäftigt.

Nachdem sich in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten mit der Ausnützung der Pentosen im Organismus [8]) und deren Nährwert beschäftigt hat, und ich für eine Untersuchung des Pentosengehaltes in Stoffwechselprodukten eine grössere Anzahl von Pentosenbestimmungen durchzuführen hatte, habe ich eine titrimetrische Pentosenbestimmung ausgearbeitet.

Es gelang dies durch eine zweckentsprechende Modifikation der Methode zur Aldehydbestimmung von Ripper [9]). Nach diesem Verfahren wird die Aldehydlösung mit einem Überschuss an titriertem

[1]) Mann, Krüger und Tollens, Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 33; diese Zeitschrift 40, 554.

[2]) Councler, Chemiker-Zeitung 18, 966; Welbel und Zeisel, Wr. Akad. Ber. 1895, S. 104, 335; diese Zeitschrift 40, 552.

[3]) Tollens, Kröber und Rimbach, Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 477; vergl. auch diese Zeitschrift 42, 798.

[4]) A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1891, S. 3575; diese Zeitschrift 40, 549, 550.

[5]) Stone, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1891, S. 3019; diese Zeitschrift 40, 550.

[6]) Grégoire und Carpiane, Bull. Assoc. 1898. S. 143.

[7]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie 35, 31; diese Zeitschrift 42, 798.

[8]) Z. B. Rudno Rudzinski, Zeitschrift f. physiol. Chemie 40, 317.

[9]) Monatshefte f. Chemie 21, (1879).

Natriumbisulfit versetzt, je ein Molekül Aldehyd verbindet sich mit einem Molekül Bisulfit, und der Überschuss wird mit Jodlösung zurücktitriert. Bei den Versuchen, dieses Verfahren auf Furfurol anzuwenden, ergab sich, dass die Abwesenheit von Säure und von grösseren Salzmengen erforderlich ist, so dass die Tollens'sche Vorschrift zur Destillation mit Salzsäure wesentlich abgeändert werden musste.

Titration mit reinem Furfurol.

Abgewogene Mengen von mehrfach destilliertem Furfurol vom richtigen Siedepunkte wurden mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Von der so hergestellten Furfurollösung wurden bestimmte Quantitäten entnommen, mit 10 bis 20 *cc* der Bisulfitlösung versetzt, mit zirka 50 *cc* destilliertem Wasser verdünnt, $^1/_2$ Stunde stehen gelassen und mit Jodlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator zurücktitriert. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4H_3OCHO + NaHSO_3 = C_4H_3OCH\langle{}^{OH}_{SO_3Na}$$

Es verbraucht somit ein Molekül Aldehyd ein Molekül Bisulfit. Zur Titration benötigt man folgende Lösungen:

I. Eine Bisulfitlösung, annähernd $^1/_5$- oder $^1/_{10}$-normal, das heisst die Lösung soll im Liter zirka 12 oder 6 *g* $KHSO_3$ enthalten.

II. Eine Jodlösung, $^n/_{10}$ oder $^n/_{20}$.

III. Eine Thiosulfatlösung zum Zurücktitrieren, $^n/_{10}$ oder $^n/_{20}$[1]).

IV. Eine Stärkelösung.

Beispiel: 0,8932 *g* reines Furfurol (Siedepunkt 160°) wurden unter Zusatz von 50 *cc* reinstem Alkohol mit destilliertem Wasser auf 250 *cc* aufgefüllt. 10 *cc* der Lösung = 0,03572 *g* Furfurol wurden mit 20 *cc* der Bisulfitlösung = 1.028 *cc* Normal-Bisulfitlösung versetzt. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen waren zum Zurücktitrieren 5,64 *cc* Jodlösung = 0,282 *cc* Normallösung erforderlich. Selbstverständlich ist der Thiosulfatverbrauch in Abzug zu bringen. Die 10 *cc* Furfurollösung entsprechen somit 0.746 *cc* Normal-Jodlösung. Da 1 Molekül Furfurol 2 Molekülen Jod entspricht, so entsprechen die 10 *cc* Furfurollösung:

[1] Die Thiosulfatlösung ist nur notwendig, wenn man über den Endpunkt hinaus Jod zugefügt hat.

Destillat entsprechen also 7,73 *cc* $^n/_{20}$-Jodlösung = 0,3865 *cc* Normal-Jodlösung; 2500 *cc* somit = 9,6625 *cc* Normal-Jodlösung.

Pentose = 9,6625 × 75,05 = 725,2 *mg* = 0,7252 *g* Pentose.

Angewendet 0,7269 *g* Pentose, somit Fehler in Prozenten: — 0,2%.

Nach dieser Methode wurden eine grosse Anzahl Bestimmungen ausgeführt, von denen einige angeführt seien.

No.	Angewendete Arabinose *g*	Gebund. Normal-Bilsulfit in *cc*	Gefunden Arabinose *g*	Differenz in %
1	0,8225	10,86	0,8152	— 0,9
2	0,7716	10,24	0,7685	— 0,4
3	0,8067	10,61	0,7964	— 1,3
4	0,4014	5,325	0,3997	— 0,4
5	0,3931	5,207	0,3908	— 0,6
6	0,4386	5,86	0,4399	+ 0,3
7	0,2329	3,09	0,2320	— 0,4
8	0,2592	3,48	0,2612	+ 0,8

Zur Ausführung der Methode, insbesondere im Vergleich zu den bisher üblichen Verfahren sind folgende Bemerkungen zu machen.

Die Titration des Furfurols gelingt nur, wenn die Lösung neutral oder ganz schwach sauer ist, sonst werden ungenaue Resultate erhalten. Unter den angegebenen Bedingungen darf höchstens ein Überfluss von 3 Tropfen $^n/_2$-Salzsäure vorhanden sein. Auch in Gegenwart grosser Mengen von Salzen ist die Titration fehlerhaft, es muss daher die beschriebene Destillationsmethode eingehalten werden, bei der nur wenig Salzsäure übergeht. Es wurde versucht, diese Menge noch weiter zu reduzieren, indem Arabinose mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht wurde, um dann das gebildete Furfurol mit Wasserdampf überzutreiben. Es trat jedoch hierbei eine starke Zersetzung ein; die Resultate waren dermafsen ungünstig, dass daraus hervorging, dass mit der Bildung des Furfurols gleichzeitig die Destillation erfolgen muss. Ebensowenig gelang es, durch Ersatz der Salzsäure durch weniger flüchtige Säuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, ein brauchbares Destillationsverfahren zu erhalten.

Salzmengen möglichst zu reduzieren. Dies konnte nur dadurch geschehen, dass bei der Destillation möglichst wenig Salzsäure übergetrieben wurde. Nach einer grossen Reihe von Versuchen ist es gelungen, ein diesen Anforderungen entsprechendes Verfahren zur Überführung der Pentosen in Furfurol auszuarbeiten. Das Verfahren besteht darin, das Furfurol nicht mit Salzsäure überzutreiben, sondern zur Überführung der Pentose in Furfurol eine ausreichende Menge Salzsäure zu verwenden und das Übertreiben des Furfurols durch Einleiten von Wasserdampf zu bewerkstelligen. Da bei dieser Art der Destillation die Salzsäure nur wenig konzentriert wird, und auch nicht so viel nachgefüllt wird, dass im weiteren Verlaufe der Destillation eine hoch konzentrierte Säure entsteht, bleiben die übergehenden Säuremengen relativ gering, so dass sie die Titration nicht beeinträchtigen. Die genauen Konzentrationsangaben, sowie die Art der Destillation sind aus dem nachfolgend beschriebenen Beispiel ersichtlich. Bei dieser Art der Destillation zeigte es sich, dass Anilinazetat nicht die nötige Empfindlichkeit besitzt, indem in den meisten Fällen, nachdem die Anilinazetatprobe vollkommen negativ ausgefallen war, bei der darauf folgenden Destillation mit Bial'schem Reagens[1]) noch positive Befunde zu verzeichnen waren. Da infolge der geringeren Salzsäuredestillation die Furfurolabspaltung langsamer verläuft, zumal gegen Schluss sehr verdünnte Furfurollösungen übergehen, darf man bei den erheblichen Flüssigkeitsmengen auch auf diese letzten Spuren nicht verzichten und muss deswegen den empfindlichsten Indikator wählen.

Beschreibung des Verfahrens.

0,2 bis 1 *g* Pentose oder die entsprechende Menge Substanz werden in einem Rundkolben (I) von zirka $1^1/_2$ Liter Inhalt mit 200 *cc* Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,06) versetzt. In einem zweiten Rundkolben (II) von derselben Grösse werden zirka 900 *cc* destilliertes Wasser zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe werden durch ein Glasrohr bis zum Boden des Kolbens I geleitet; durch die zweite Bohrung des Gummistopfens von I führt ein gebogenes Glasrohr zu einem absteigenden Liebig'schen Kühler. Als Vorlage dienen vorteilhaft geeichte Messkolben von 1000 *cc* aufwärts. Mit dieser Vorrichtung kann man das durch Zersetzung der Pentosen entstehende Furfurol mit Wasserdämpfen voll-

[1]) 1 *g* Orzin wird in 500 *cc* konzentrierter Salzsäure gelöst; hierzu werden 20 bis 30 Tropfen 10-prozentige Eisenchloridlösung gesetzt.

Unter diesen Bezeichnungen sind diejenigen Substanzmengen (auch von Gemischen) in Grammen oder Lösungsmengen in Kubikzentimetern zu verstehen, welche ein einwertiges Grammäquivalent des wirksamen, beziehungsweise gesuchten Stoffes enthalten.

Der Zweck der Einführung dieser neuen und — wegen ihrer reziproken Beziehung zu dem natürlichen Gehalt der Substanzen oder Lösungen an wirksamem, beziehungsweise gesuchtem Stoff — für das gewöhnliche Vorstellungsvermögen leider recht unbequemen Begriffe kann nur der sein, eine lediglich in der chemischen Natur der Stoffe begründete und von irgendwelcher willkürlich angenommenen Gewichtsbasis (zum Beispiel 100 Gewichtsteilen) unabhängige Wertbezeichnung einzuführen, damit alle Agenzien unmittelbar vergleichbar werden.

Dieses Ziel lässt sich aber auch für mathematisch schwache Köpfe — und es soll deren unter den Chemikern geben — leicht erreichen und es ist eigentlich schon längst erreicht durch die Einführung der Normallösungen. Wer allerdings den Begriff und die Verwendung der Normallösung so eng fasst, wie Petersen es zu Gunsten seines Beweises als üblich annimmt, wer da glaubt, mit einer von dem Normalgehalte etwas abweichenden Lösung nicht mehr arbeiten zu können, weil dadurch eine kleine Umrechnung erforderlich wird, dem — wird leider Petersen's Vorschlag auch nicht helfen, denn die Umrechnung geschieht bei diesem durch Einstellung des jedesmal zu bestimmenden »Äquivalentvolumens« der Titrierlösung in die Rechnung.

Die Vereinfachung der Rechnungsformeln in dem genannten Aufsatze Petersen's ist nämlich, wie bereits angedeutet, nur eine scheinbare, und zwar deshalb, weil die gleichen Buchstaben in seinen verschiedenen Formeln ganz verschiedene Begriffe bezeichnen, und weil die Formeln von einander abhängig sind.

Bezeichnet man zweckmäfsig mit

g das Äquivalentgewicht der wirksamen oder der gesuchten Substanz,
G das Äquivalentgewicht der Mischung,
v das Äquivalentvolumen der wirksamen oder der gesuchten Substanz,
V das Äquivalentvolumen der zu prüfenden Lösung;
verwendet man ferner
p Gramm reine Titersubstanz und verbraucht für diese
q *cc* »Zirkanormallösung« [1]),

[1]) Nach dem Vorschlage von Petersen benannt, aber natürlich ganz allgemein aufzufassen. D. Verf.

Stunden stehen gelassen wird, um der Veränderlichkeit des Bisulfits Rechnung zu tragen. Die Büretten sollen in $^1/_{20}$ *cc* geteilt sein. Die Ablesung geschieht vorteilhaft mittels Schwimmers und Lupe.

Berechnung:

Da ein Molekül Pentose ein Molekül Furfurol liefert, somit einem Molekül Bisulfit oder zwei Molekülen Jod entspricht, so ist die verwendete Bisulfitmenge auf Kubikzentimeter Normallösung umzurechnen. Je 1 *cc* Normal-Bisulfit entspricht 75,05 *mg* Pentose[1]). Bei der Berechnung ist natürlich zu berücksichtigen, dass man die Titration in einem aliquoten Teile des Destillates durchgeführt hat.

Beispiel:

Angewendet: 0,7269 *g* Arabinose
I. Kolben: Substanz + 200 *cc* Salzsäure.
II. Kolben: 900 *cc* destilliertes Wasser. 900 *cc* abdestilliert, Reaktion mit Bial'schem Reagens positiv.
Inhalt des Kolbens I: zirka 100 *cc*.
« « « II: « 100 «

In den Kolben I werden ungefähr 50 *cc* Salzsäure nachgefüllt, in den Kolben II werden zirka 800 *cc* destilliertes Wasser nachgefüllt. Es wurden abdestilliert etwa 850 *cc*. Rückstand im Kolben I und II ungefähr je 100 *cc*.

Probe mit Bial'schem Reagens positiv:
Kolben I: 50 *cc* Salzsäure nachgefüllt,
« II: zirka 800 *cc* destilliertes Wasser nachgefüllt.

Nach je 100 *cc* Destillat wurden Bial-Reaktionen gemacht; sobald 400 *cc* abdestilliert waren. fiel die Bial'sche Probe negativ aus, es wurden noch 100 *cc* abdestilliert, die Destillate vereinigt und bei 15° C. auf 2500 *cc* aufgefüllt. Zur Titration wurden 100 *cc* verwendet, welche zur Neutralisation zirka 6 *cc* 20-prozentige Natronlauge erforderten. 20 *cc* Bisulfit entsprachen 22,91 *cc* $^n/_{20}$-Jodlösung. Zu den 100 *cc* Destillat wurden 20 *cc* Bisulfit hinzugefügt, nach zweistündigem Stehen waren zur Rücktitration 15,18 *cc* $^n/_{20}$-Jodlösung erforderlich[2]). 100 *cc*

---

[1]) Dem halben Molekulargewicht der Pentose.

[2]) Es wurden in der Regel 2 Bestimmungen gemacht und aus diesen das Mittel gezogen.

t entsprechen also 7,73 *cc* $^{n}/_{20}$-Jodlösung = 0,3865 *cc* Normal-
ng; 2500 *cc* somit = 9,6625 *cc* Normal-Jodlösung.

ntose = 9,6625 × 75,05 = 725,2 *mg* = 0,7252 *g* Pentose.
ıgewendet 0,7269 *g* Pentose, somit Fehler in Prozenten: — 0,2%.

ıch dieser Methode wurden eine grosse Anzahl Bestimmungen
hrt, von denen einige angeführt seien.

No.	Angewendete Arabinose *g*	Gebund. Normal-Bilsulfit in *cc*	Gefunden Arabinose *g*	Differenz in %
1	0,8225	10,86	0,8152	— 0,9
2	0,7716	10,24	0,7685	— 0,4
3	0,8067	10,61	0,7964	— 1,3
4	0,4014	5,325	0,3997	— 0,4
5	0,3931	5,207	0,3908	— 0,6
6	0,4386	5,86	0,4399	+ 0,3
7	0,2329	3,09	0,2320	— 0,4
8	0,2592	3,48	0,2612	+ 0,8

ır Ausführung der Methode, insbesondere im Vergleich zu den
üblichen Verfahren sind folgende Bemerkungen zu machen.

e Titration des Furfurols gelingt nur, wenn die Lösung neutral
ınz schwach sauer ist, sonst werden ungenaue Resultate erhalten.
den angegebenen Bedingungen darf höchstens ein Überfluss von
en $^{n}/_{2}$-Salzsäure vorhanden sein. Auch in Gegenwart grosser Mengen
zen ist die Titration fehlerhaft, es muss daher die beschriebene
tionsmethode eingehalten werden, bei der nur wenig Salzsäure
ıt. Es wurde versucht, diese Menge noch weiter zu reduzieren,
Arabinose mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht wurde,
ın das gebildete Furfurol mit Wasserdampf überzutreiben. Es
loch hierbei eine starke Zersetzung ein; die Resultate waren
ıen ungünstig, dass daraus hervorging, dass mit der Bildung des
ls gleichzeitig die Destillation erfolgen muss. Ebensowenig
es, durch Ersatz der Salzsäure durch weniger flüchtige Säuren,
hwefelsäure und Phosphorsäure, ein brauchbares Destillations-
ən zu erhalten.

Bei der Destillation ist es wesentlich, den Inhalt des Kolbens, in dem sich die Pentose mit der Salzsäure befindet, nicht zu stark eindampfen zu lassen, da sonst viel Salzsäure übergeht.

Dieses Verfahren ist in genau derselben Weise für Xylose anwendbar. Es seien daher nur die Resultate der mit Xylose angestellten Versuche tabellarisch angeführt:

No.	Angewendete Xylose *g*	Gebunden. Normal-Bisulfit in *cc*	Gefunden Xylose *g*	Fehler in %
1	0,7251	9,729	0,7302	— 0,7
2	1,0199	13,796	1,0354	— 1,5
3	1,4079	18,929	1,4206	— 0,9
4	1,0850	14,414	1,0818	+ 0,3
5	0,8056	10,799	0,8105	— 0,6
6	0,6284	8,357	0,6272	+ 0,2
7	0,6101	8,145	0,6113	— 0,2
8	0,4988	6,673	0,5008	— 0,4

Bei der Anwendung der Methode auf Naturprodukte sind eventuell vorhandene ätherische Öle, Aldehyde etc. zu entfernen. Dies bezieht sich zum Beispiel auf Rückstände der Ölfabrikation. Wünscht man die erhaltene Furfurolmenge nicht auf Pentosen sondern auf Pentosane zu beziehen, so ist das Molekulargewicht der Pentosen um ein Molekül $H_2O = 18$ zu verringern. Die bezügliche Formel ergibt sich dann ohne Weiteres.

Eine neue Art, Analysenergebnisse zusammenzustellen — gleichzeitig zur Abwehr eines unpraktischen Vorschlages.

Von

Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

Vor Kurzem hat Emil Petersen in dieser Zeitschrift[1]) eine Notiz über Bezeichnungen und Berechnungen in der Maſsanalyse veröffentlicht und dabei scheinbar äusserst einfache Formeln für die Berechnung von Titrieranalysen unter Zugrundelegung der Begriffe des »titrimetrischen Äquivalentgewichtes« und des »titrimetrischen Äquivalentvolumens« angegeben.

[1]) **45**, 14 (1906).

Unter diesen Bezeichnungen sind diejenigen Substanzmengen (auch von Gemischen) in Grammen oder Lösungsmengen in Kubikzentimetern zu verstehen, welche ein einwertiges Grammäquivalent des wirksamen, beziehungsweise gesuchten Stoffes enthalten.

Der Zweck der Einführung dieser neuen und — wegen ihrer reziproken Beziehung zu dem natürlichen Gehalt der Substanzen oder Lösungen an wirksamem, beziehungsweise gesuchtem Stoff — für das gewöhnliche Vorstellungsvermögen leider recht unbequemen Begriffe kann nur der sein, eine lediglich in der chemischen Natur der Stoffe begründete und von irgendwelcher willkürlich angenommenen Gewichtsbasis (zum Beispiel 100 Gewichtsteilen) unabhängige Wertbezeichnung einzuführen, damit alle Agenzien unmittelbar vergleichbar werden.

Dieses Ziel lässt sich aber auch für mathematisch schwache Köpfe — und es soll deren unter den Chemikern geben — leicht erreichen und es ist eigentlich schon längst erreicht durch die Einführung der Normallösungen. Wer allerdings den Begriff und die Verwendung der Normallösung so eng fasst, wie Petersen es zu Gunsten seines Beweises als üblich annimmt, wer da glaubt, mit einer von dem Normalgehalte etwas abweichenden Lösung nicht mehr arbeiten zu können, weil dadurch eine kleine Umrechnung erforderlich wird, dem — wird leider Petersen's Vorschlag auch nicht helfen, denn die Umrechnung geschieht bei diesem durch Einstellung des jedesmal zu bestimmenden »Äquivalentvolumens« der Titrierlösung in die Rechnung.

Die Vereinfachung der Rechnungsformeln in dem genannten Aufsatze Petersen's ist nämlich, wie bereits angedeutet, nur eine scheinbare, und zwar deshalb, weil die gleichen Buchstaben in seinen verschiedenen Formeln ganz verschiedene Begriffe bezeichnen, und weil die Formeln von einander abhängig sind.

Bezeichnet man zweckmäfsig mit

g das Äquivalentgewicht der wirksamen oder der gesuchten Substanz,

G das Äquivalentgewicht der Mischung,

v das Äquivalentvolumen der wirksamen oder der gesuchten Substanz,

V das Äquivalentvolumen der zu prüfenden Lösung;

verwendet man ferner

p Gramm reine Titersubstanz und verbraucht für diese

q *cc* »Zirkanormallösung« [1]),

---

[1]) Nach dem Vorschlage von Petersen benannt, aber natürlich ganz allgemein aufzufassen. D. Verf.

so lautet die erste Petersen'sche Formel, welche sich auf die Titerstellung dieser Lösung bezieht:

$$v = \frac{q}{p} . g \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1$$

Die Richtigkeit dieser Formel ist leicht dadurch zu beweisen, dass offenbar die Proportion gilt:

$$p : g = q : v,$$

das heisst, die abgewogene Menge Titersubstanz verhält sich zum Äquivalentgewichte der Titersubstanz wie die verbrauchte Menge der Titrierflüssigkeit zu derjenigen Menge derselben, welche ihr Äquivalentgewicht enthält, also zu ihrem »Äquivalentvolumen«.

Die zweite Petersen'sche Formel, welche die Titrierung einer beliebigen Substanz oder einer Lösung mit der nach der ersten Formel berechneten »Zirkanormallösung« betrifft, lautet dann, wenn

P Gramm abgewogene Substanz

q_1 *cc* Zirkanormallösung erfordern:

$$G = \frac{P}{q_1} . v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2a$$

oder wenn

Q *cc* Lösung

q_1 *cc* Zirkanormallösung erfordern:

$$V = \frac{Q}{q_1} . v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2b$$

Die Richtigkeit dieser Formeln ergibt sich aus den Proportionen:

$$P : G = q_1 : v \text{ und}$$

$$Q : V = q_1 : v,$$

das heisst, die abgewogene Menge Analysensubstanz verhält sich zum Äquivalentgewichte der Mischung, beziehungsweise die verwendete Menge Analysenlösung verhält sich zu deren Äquivalentvolumen, wie das verbrauchte Quantum Zirkanormallösung zum Äquivalentvolumen der Zirkanormallösung, was auch wohl ohne Weiteres als richtig anzusehen ist.

In der zweiten Formel steckt nun die Grösse v, deren Wert aus der ersten Formel zu entnehmen ist, wonach die vollständig auf beobachtete Grössen zurückgeführte (aufgelöste) zweite Formel lauten wird:

$$G = \frac{P}{q_1} . \frac{q}{p} . g, \text{ beziehungsweise:}$$

$$V = \frac{Q}{q_1} . \frac{q}{p} . g.$$

Da jedoch die Gruppe $v = \frac{q}{p} . g$, falls es sich um eine titerfeste Zirkanormallösung handelt, als Konstante fertig berechnet einzusetzen ist, so entsteht hier weiter keine Komplikation der Rechnung. Bei veränderlichen Titrierflüssigkeiten ist dagegen die Anwendung der aufgelösten Formel nicht zu umgehen, und nur, wenn mehrere Analysen gleichzeitig damit ausgeführt werden, bietet die gesonderte Berechnung der Grösse v wieder einen Vorteil.

Die dritte Petersen'sche Formel behandelt den Fall der Zurücktitrierung und lautet, wenn

q_2 *cc* Rücktitrierlösung von

v_2 Äquivalentvolumen

verwendet werden:

$$V = \frac{Q . v}{q_1 - q_2 \frac{v}{v_2}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3$$

und wäre erforderlichenfalls ähnlich der Formel 2b aufzulösen.

Die bisher behandelten drei Formeln haben jedoch bei der heute üblichen Art, Analysenresultate anzugeben, nur einen »akademischen« Wert. Erst die vierte Petersen'sche Formel, für die Prozentberechnung, ist nun endlich diejenige, welche die grösste praktische Bedeutung besitzt. Sie ist scheinbar die kürzeste, in Wirklichkeit aber die längste, abgesehen von der Formel 3, welche seltener angewendet wird.

In der hier gewählten Bezeichnungsweise lautet sie für Gewichtsprozente (Gramme in 100 *g* Substanz):

$$\% = 100 . \frac{g}{G} \quad . \; . \; . \quad (4a$$

und für Volumprozente (Gramme in 100 *cc* Lösung):

$$\% = 100 . \frac{g}{V} \quad . \; . \; . \quad (4b$$

Die Richtigkeit ist wiederum durch Bildung der Proportionen

$$\% : 100 = g : G \text{ und}$$

$$\% : 100 = g : V$$

leicht einzusehen, weil auf diesen Verhältnissen die Definitionen von g, G und V beruhen.

In den Formeln 4a und 4b müssen nun aber bei der praktischen Ausrechnung für G, beziehungsweise V die Werte der Formeln 2a und 2b eingesetzt werden, und man erhält so die aufgelösten Formeln:

$$\% = 100 \cdot \frac{g \cdot q_1}{P \cdot v}, \text{ beziehungsweise} . \quad (5a$$

$$\% = 100 \cdot \frac{g \cdot q_1}{Q \cdot v}, \ldots \ldots \quad (5b$$

worin erforderlichenfalls noch für v dessen Wert nach der Formel 1 eigens zu substituieren wäre.

Und nun erlaube ich mir die Frage: Inwiefern sind diese letzten beiden, auch bei der Petersen'schen Berechnungsmethode erst praktisch brauchbaren Formeln einfacher als die aus dem altbekannten Kettensatze sich ergebende Formel für den Prozentgehalt?

Bezeichnet man mit

P die analysierte Substanzmenge,

q_1 die erforderten *cc* Zirkanormallösung,

w den Wirkungskoëffizienten der Zirkanormallösung, bezogen auf Normallösung und mit

g das Äquivalentgewicht der zu bestimmenden Substanz, so lautet, wie bekannt, dieser Kettensatz[1]):

? Gramm X	100 Gramm Substanz,
P Gramm Substanz . . .	q_1 *cc* ca. n-Lösung
1 *cc* ca. n-Lösung	w *cc* n-Lösung
1000 *cc* n-Lösung	g Gramm X

$$\text{also: } \% \ X = 100 \cdot \frac{q_1 \cdot g \cdot w}{P \cdot 1000},$$

wobei die Übereinstimmung mit der (vollständigen) vierten Formel (5) von Petersen sich leicht ergibt, da offenbar

$$v = \frac{1000}{w},$$

das heisst, das Äquivalentvolumen gleich 1000 durch den Wirkungskoëffizienten dividiert ist.

Es zeigt sich nun schliesslich noch, dass die aus dem Kettensatze abgeleitete Formel für die logarithmische Berechnung, welche Petersen anwendet, sich etwas besser eignet als seine eigene Formel, da

[1]) Ich habe absichtlich die Form des Kettensatzes gewählt, welche in jeder Schule gelehrt wird. D. Verf.

eine Addition der Logarithmen weniger auszuführen ist. Dieser kleine Unterschied gleicht sich aus, wenn man mit den dekadischen Ergänzungen der Logarithmen des Nenners rechnet, was namentlich bei Anwendung von vierstelligen Logarithmen, die für gewöhnliche chemische Rechnungen vollständig genügen, leicht durch Kopfrechnen bewerkstelligt werden kann.

Gegenüber der bisherigen, allen Chemikern geläufigen Berechnungsmethode haben jedoch die Petersen'schen Formeln den Nachteil, dass sie mit Begriffen arbeiten, die zu dem altgewohnten Begriffe des »Prozentgehaltes« einer festen oder flüssigen Mischung oder Verbindung an wirksamer Substanz im umgekehrten Verhältnis stehen. Denn je höher der wirksame Prozentgehalt ist, desto geringer ist diejenige Menge der Mischung oder Verbindung, welche ein bestimmtes Gewicht, zum Beispiel ein Grammäquivalent, des wirksamen Bestandteiles enthält, also nach Petersen's Bezeichnung das »titrimetrische Äquivalentgewicht« oder »titrimetrische Äquivalentvolumen« des Bestandteils.

Abgesehen davon, dass auch noch eine Verwechselung zwischen dem gewöhnlichen Äquivalentgewichte und dem von Petersen eingeführten titrimetrischen Äquivalentgewichte, zwei ganz verschiedenen Begriffen, die sich nur zufällig zuweilen decken, leicht und namentlich bei Lernenden vorkommen kann, — was wohl mehr gegen als für die Einführung der Petersen'schen Berechnungsmethode in die Stöchiometrie spricht — so wird es mathematisch schwachen Köpfen stets schwerer fallen, mit den Begriffen »Äquivalentvolumen« und so weiter zu arbeiten, als mit den ohnehin benötigten und dem Verständnis geläufigen Begriffen »Prozentgehalt« und so weiter. Vom Standpunkte der heute üblichen Rechenmethode aus gesehen ist die Petersen'sche Anschauungsweise eine sozusagen auf dem Kopf stehende, ohne dass durch diese Umdrehung, wie oben gezeigt wurde, irgendwelche Vorteile zu erreichen sind; im Gegenteile kommen zu den altgewohnten und auch in Zukunft vorläufig nicht zu entbehrenden Begriffen noch neue, weniger anschauliche und leichter verwechselbare Begriffe hinzu. Hierin liegt also keineswegs eine Vereinfachung, wie Petersen behauptet.

Hat man die Petersen'schen Formeln aus dem Gedächtnis verloren, so wird es mathematisch weniger geschulten Köpfen bei weitem schwerer fallen, sie aus den Begriffen selbständig wieder zu entwickeln, als den einfachen Kettensatz für die gewöhnliche Berechnungsmethode aufzustellen, welcher die Einprägung einer besonderen Formel überhaupt

100 *cc* Wasser entsprechen. Es ist damit natürlich nicht gesagt, dass man die bisher verwendeten bewährten Titrierflüssigkeiten anderweitiger, gegebenenfalls empirischer Zusammensetzung aufgeben müsste, in dieser Beziehung bleibt Alles wie bisher, nur würden die hiermit gewonnenen Resultate anstatt auf Gewichtsprozente oder dergleichen in Zukunft auf Kubikzentimeter Normallösung umzurechnen sein, wozu eine einfache Multiplikation, bei geringen Abweichungen von einer Normallösung die Addition oder Subtraktion einer durch Kopfrechnung zu bestimmenden Differenz und nötigenfalls eine Versetzung des Kommas ausreicht.

Eine derartige Aufstellung einer Trinkwasseranalyse ist zum Beispiel die folgende:

1. 100 *cc* Wasser verbrauchten, mit $^n/_{10}$-Oxalsäure, Chlorkalzium und Methylorange titriert, 3,18 *cc* — dies ergibt ohne Umrechnung eine Alkalität (Säurebindungsvermögen) von 3,18 $^0/_{00}$ n oder 0,318 $^0/_0$ n.

2. 150 *cc* Wasser mit 20 *cc* Baryt-Chlorbaryumlösung (= 18,54 *cc* $^n/_{10}$-Oxalsäure) gemischt, gaben ein Filtrat[1]), von welchem 50 *cc* bei der Titration mit Phenolphtaleïn und $^n/_{10}$-Oxalsäure 3,57 *cc* der letzteren verbrauchten. Hiernach machten 100 *cc* Wasser so viel Baryt unlöslich, wie 4,27 *cc* $^n/_{10}$-Oxalsäure entspricht, das Resultat lautet also ohne weitere Umrechnung: freie und halbgebundene Kohlensäure + Magnesia = 4,27 $^0/_{00}$ n oder 0,427 $^0/_0$ n.

3. 75 *cc* Wasser mit 10 *cc* $^n/_{10}$-Oxalsäure und einigen Tropfen Ammoniak zu 100 *cc* aufgefüllt, gaben ein Filtrat, von welchem 50 *cc* 3,62 *cc* $^n/_{10}$-Permanganatlösung verbrauchten. 75 *cc* Wasser haben somit 10,00—7,24 *cc* = 2,76 *cc* $^n/_{10}$-Oxalsäure unlöslich gemacht, und hieraus ergibt sich durch Zurechnung von $^1/_3$:

Kalk = 3.68 $^0/_{00}$ n oder 0,368 $^0/_0$ n.

4. Die Härtebestimmung auf gewöhnliche Art ergab 11,0 deutsche Härtegrade Gesamthärte und 3,5 bleibende Härte, somit, da 1 *cc* $^n/_{10}$-Lösung 2,8 *mg* Kalk entspricht:

a) Kalk + Magnesia = 3,93 $^0/_{00}$ n oder 0,393 $^0/_0$ n und
b) bleibender Härte = 1,25 $^0/_{00}$ n oder 0,125 $^0/_0$ n.

---

[1]) Nach einer demnächst in dieser Zeitschrift zu beschreibenden Modifikation der Pettenkofer'schen Methode ausgeführt. D. Verf.

Weise ohne alle Rechnungen auch für ganz andere Zwecke dienen, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

Ist der Zuckersaft sauer (zum Beispiel Diffusionssaft), oder handelt es sich um einen anderen sauren Pflanzensaft (zum Beispiel Weinmost), so ist es häufig ganz ohne Belang, wie viel Gewichts- oder Volumprozente einer bestimmten Säure, zum Beispiel Weinsäure, Essigsäure, darin enthalten sind, ja meistens ist es sogar widersinnig und dient nur als Notbehelf, eine solche Säure als Alleinschuldner anzusehen, denn in den Pflanzensäften pflegt eine ganze Reihe von Säuren zugegen zu sein. Von Interesse ist allein der Gesamtwirkungswert dieser freien Säuren. Anstatt also den erwähnten gezwungenen Ausweg zu benutzen oder vielleicht einen anderen, den man in diesem Falle zum Beispiel in der Zuckerindustrie einschlägt, nämlich die Säuremenge durch die Prozentzahl einer gleichwertigen Menge Kalk auszudrücken, wird man sich meines Erachtens besser eines völlig neutralen Ausdrucksmittels bedienen, welches in der von mir vorgeschlagenen Angabe zu finden ist, wie viel Kubikzentimeter Normalflüssigkeit (ob Säure- oder Basen- oder in anderen Fällen Salzlösung, wird hiermit ja gleichermafsen bezeichnet) von 100 *cc* oder von 100 *g* der Untersuchungssubstanz verbraucht werden.

Als kurze Bezeichnung für dieses Verhältnis könnte das Zeichen »$^0/_0$n« dienen, das als »Prozentnormal« zu lesen wäre.

Von einem Zuckersaft zum Beispiel, welcher eine Alkalität, entsprechend 0,028 $^0/_0$ CaO, aufweist, würden 100 *cc* durch 1 *cc* n-Säure (oder 10 *cc* durch 1 *cc* $^n/_{10}$-Säure) neutralisiert, dieser Saft enthielte also nach der vorgeschlagenen Ausdrucksweise »1 Prozentnormal Alkalität«, das heisst, wenn diese abgekürzte Formel ausführlich gesagt wird, »für 100 Substanz 1 *cc* Normalalkalilösung«, also, wenn man Grund hat, als alkalisches Agens in dem Safte den Kalk anzusehen, »1 *cc* Normalkalklösung«.

Zieht man aus irgendwelchen Gründen vor, den Verbrauch an Normallösung nicht für 100 *cc*, sondern für 1000 *cc* anzugeben, so kann hierfür das obige Zeichen in $^0/_{00}$n, »Promillenormal« genannt, abgeändert werden. Ebenso bedingen vielleicht in einzelnen Fällen besondere Verhältnisse noch weitere Abänderungen, zum Beispiel Angaben in $^0/_0{}^n/_{10}$, also in »Prozentzehntelnormal« und so weiter, die sich nach dem Vorstehenden von selbst erklären.

Bis hierher mag der durch die vorgeschlagene Ausdruckweise zu erreichende Vorteil nur gering erscheinen, ja es können sogar manche praktische Gründe angeführt werden, die gegen ihre Anwendung sprechen. Soll zum Beispiel aus einer Mischung oder Lösung der wertvolle Bestandteil durch Auflösen. Abdampfen oder Fällung rein gewonnen werden, so kann die zu erwartende Ausbeute ohne Zweifel am einfachsten durch Gewichts- oder Volumprozente ausgedrückt werden. In vielen anderen Fällen wird man aber, wie ich aus eigenen, seit etwa 10 Jahren hierüber gesammelten Erfahrungen erkannt habe, doch mit den Prozentnormalen auch in den bisher erörterten einfachen Analysen weiter kommen, das heisst sich unnütze Mühe und Rechenarbeit ersparen.

Viel deutlicher treten die Vorteile hervor, wenn es sich um die Untersuchung komplizierter Substanzgemische handelt, deren Bestandteile sich einerseits gegenseitig für praktische Zwecke vertreten, andererseits sich neutralisieren, umsetzen, an Umsetzungen hindern oder sonstwie chemisch beeinflussen können.

Um die Sache anschaulicher darstellen zu können, will ich als hervorragendes Beispiel die Analyse des natürlichen Wassers benutzen.

Auf dem Gebiete der Wasseranalyse sind wir bisher gewohnt:

1. die »Härte«, also ungefähr die Summe derjenigen Basen, welche mit Seife unlösliche Verbindungen bilden, als »Härtegrade« auszudrücken, von denen es bekanntlich drei Abarten gibt, nämlich deutsche (*mg* CaO in 100 *cc* Wasser), französische (*mg* $CaCO_3$ in 100 *cc* Wasser) und englische (Grains $CaCO_3$ in 1 Gallone Wasser);
2. die organischen Substanzen — ebenfalls nach drei verschiedenen Ellen zu messen, nämlich nach ihrem Sauerstoffverbrauch in *mg* für 1000 *cc*, nach dem Permanganatverbrauch in *mg* für 1000 *cc* und (unter der ganz willkürlichen Annahme, dass ein Teil Kaliumpermanganat fünf Teile organische Substanz anzeigt) in *mg* organischer Substanz für 1000 *cc* Wasser;
3. die Kohlensäure und den Sauerstoff in Kubikzentimeter reinen Gases bei 0^0 und 760 *mm* Druck

für 1000 *cc* Wasser anzugeben [1]), obwohl beide heute nur noch in Ausnahmefällen auf gasometrischem Wege bestimmt werden!!

[1]) In einem bekannten Spezialwerk über Wasseranalyse hat die heutigen Tages geradezu absurd gewordene Umrechnung des Sauerstoffs auf Gasvolumen zu einem heiteren Irrtum Veranlassung gegeben. Bei der Winkler'schen Methode wird nämlich in dem Werke ein Beispiel vorgerechnet und hierin der durch Thiosulfatlösung bestimmte Sauerstoff mittels des auf 0° und 760 *mm* Druck bezüglichen Faktors 0,055825 auf sein Gasvolumen, und zwar natürlich

4. Die übrigen, teils gewichtsanalytisch, teils titrimetrisch bestimmten Stoffe gibt man in Gewichtsteilen an, die aber bald auf 10 000, bald auf 100 000, bald auf 1 000 000 Teile Gesamtgewicht, je nach dem Belieben des Analytikers, bezogen werden. Bei der Analyse salzreicher Wasser ist man ferner noch immer der alten Gewohnheit treu geblieben, die einzelnen Bestandteile nach einem bestimmten Schema zu verschiedenen Salzen zusammenzufassen, ein Verfahren, das umständliche, nach dem Stande der Wissenschaft schon seit Jahrzehnten unhaltbar gewordene, überdies meistens praktisch bedeutungslose Rechnungen veranlasst.

Man wird hiernach wohl zugeben, dass die Wasseranalysen ein recht buntes Durcheinander von Ausdrucksweisen für die Analysenresultate enthalten. Hier könnte die vorgeschlagene Ausdrucksweise nicht allein Ordnung und Gleichmäfsigkeit schaffen, sondern auch dem Fachmann einen mühelosen und in zahlreichen Fällen praktisch wertvollen Überblick über die Gesamtheit der Resultate und die Möglichkeit eines Vergleiches der einzelnen Resultate einer und derselben Analyse unter einander ohne jede Umrechnung gewähren.

Da alle praktisch wichtigen Zahlen gewöhnlicher Wasseranalysen (also von Mineralwasseruntersuchungen und sonstigen vereinzelten Fällen abgesehen) heute auf dem Wege der Titration ermittelt werden können [1], so erfordert die Durchführung der Neuerung auf diesem Gebiete nicht nur keine weiteren Rechnungen, sondern im Gegenteil die Fortlassung eines Teiles der bisherigen, da nur die Anzahl Kubikzentimeter der verschiedenen Normallösungen verzeichnet zu werden braucht, welche

---

sein „Normalvolumen", umgerechnet. Auf die so erhaltene Zahl wird dann aber nochmals mit dem Barometerstande und der Temperatur des Wassers losgerechnet, bis sie auf solche Weise leider — falsch aus der Rechnung hervorgeht. Die Beobachtung von Temperatur und Druck sind bei der titrimetrischen Sauerstoffbestimmung natürlich ohne Belang. Entstanden ist der Irrtum offenbar dadurch, dass die dem Beispiel zu Grunde liegende Analyse dazu dienen sollte, den Sättigungspunkt des Wassers für Sauerstoff zu bestimmen, wenn bei einer gewissen Temperatur und einem gewissen Druck Luft hindurchgeleitet wird. Das Aufnahmevermögen hängt natürlich von den beiden physikalischen Faktoren ab.

[1]) Die Angabe des „Abdampfrückstandes" wird in den meisten Fällen neben den anderen Analysenzahlen als überflüssig fortfallen können. Für die Schwefelsäurebestimmung habe ich eine direkte und zuverlässige Titriermethode gefunden, welche demnächst in dieser Zeitschrift zur Veröffentlichung gelangen wird. D. Verf.

100 *cc* Wasser entsprechen. Es ist damit natürlich nicht gesagt, dass man die bisher verwendeten bewährten Titrierflüssigkeiten anderweitiger, gegebenenfalls empirischer Zusammensetzung aufgeben müsste, in dieser Beziehung bleibt Alles wie bisher, nur würden die hiermit gewonnenen Resultate anstatt auf Gewichtsprozente oder dergleichen in Zukunft auf Kubikzentimeter Normallösung umzurechnen sein, wozu eine einfache Multiplikation, bei geringen Abweichungen von einer Normallösung die Addition oder Subtraktion einer durch Kopfrechnung zu bestimmenden Differenz und nötigenfalls eine Versetzung des Kommas ausreicht.

Eine derartige Aufstellung einer Trinkwasseranalyse ist zum Beispiel die folgende:

1. 100 *cc* Wasser verbrauchten, mit $^{n}/_{10}$-Oxalsäure, Chlorkalzium und Methylorange titriert, 3,18 *cc* — dies ergibt ohne Umrechnung eine Alkalität (Säurebindungsvermögen) von 3,18 $^{0}/_{00}$ n oder 0,318 $^{0}/_{0}$ n.

2. 150 *cc* Wasser mit 20 *cc* Baryt-Chlorbaryumlösung (= 18,54 *cc* $^{n}/_{10}$-Oxalsäure) gemischt, gaben ein Filtrat[1]), von welchem 50 *cc* bei der Titration mit Phenolphtaleïn und $^{n}/_{10}$-Oxalsäure 3,57 *cc* der letzteren verbrauchten. Hiernach machten 100 *cc* Wasser so viel Baryt unlöslich, wie 4,27 *cc* $^{n}/_{10}$-Oxalsäure entspricht, das Resultat lautet also ohne weitere Umrechnung: freie und halbgebundene Kohlensäure + Magnesia = 4,27 $^{0}/_{00}$ n oder 0,427 $^{0}/_{0}$ n.

3. 75 *cc* Wasser mit 10 *cc* $^{n}/_{10}$-Oxalsäure und einigen Tropfen Ammoniak zu 100 *cc* aufgefüllt, gaben ein Filtrat, von welchem 50 *cc* 3,62 *cc* $^{n}/_{10}$-Permanganatlösung verbrauchten. 75 *cc* Wasser haben somit 10,00—7,24 *cc* = 2,76 *cc* $^{n}/_{10}$-Oxalsäure unlöslich gemacht, und hieraus ergibt sich durch Zurechnung von $^{1}/_{3}$:

Kalk = 3,68 $^{0}/_{00}$ n oder 0,368 $^{0}/_{0}$ n.

4. Die Härtebestimmung auf gewöhnliche Art ergab 11,0 deutsche Härtegrade Gesamthärte und 3,5 bleibende Härte, somit, da 1 *cc* $^{n}/_{10}$-Lösung 2,8 *mg* Kalk entspricht:

a) Kalk + Magnesia = 3,93 $^{0}/_{00}$ n oder 0,393 $^{0}/_{0}$ n und
b) bleibender Härte = 1,25 $^{0}/_{00}$ n oder 0,125 $^{0}/_{0}$ n.

---

[1]) Nach einer demnächst in dieser Zeitschrift zu beschreibenden Modifikation der Pettenkofer'schen Methode ausgeführt. D. Verf.

5. 150 *cc* Wasser, mit chromsaurem Baryt und so weiter zu 200 *cc* aufgefüllt, ergaben ein Filtrat, von welchem 100 *cc* (= 75 *cc* Wasser) 2,23 *cc* $^{n}/_{30}$-Natriumthiosulfat verbrauchten. 100 *cc* Wasser entsprechen also $^{1}/_{3}$ mehr, das heisst 2,97 *cc* $^{n}/_{30}$-Lösung, woraus sich ergibt:

Schwefelsäure = 0,99 $^{0}/_{00}$ n oder 0,099 $^{0}/_{0}$ n.

6. 100 *cc* Wasser, mit Kaliumchromat versetzt, erforderten 1,43 *cc* $^{n}/_{10}$-Silbernitratlösung, woraus sich ohne weitere Rechnung ergibt:

Chlor = 1,43 $^{0}/_{00}$ n oder 0,143 $^{0}/_{0}$ n.

7. 100 *cc* Wasser verbrauchten bei der Winkler'schen Sauerstoffbestimmung 2,20 *cc* $^{n}/_{20}$-Natriumthiosulfatlösung[1]), woraus sich ohne weiteres ergibt:

Sauerstoff = 1,10 $^{0}/_{00}$ n oder 0,110 $^{0}/_{0}$ n.

8. 100 *cc* Wasser verbrauchten bei 10 Minuten langem Kochen mit 10 *cc* $^{n}/_{100}$-Permanganatlösung 2,9 *cc* derselben, woraus sich ohne weiteres ergibt:

Oxydierbarkeit = 0,29 $^{0}/_{00}$ n oder 0,029 $^{0}/_{0}$ n.

Aus diesen Resultaten, die natürlich bei Anwesenheit von Ammoniak, Salpetersäure, salpetriger Säure und so weiter in ähnlicher Weise auch für solche Bestandteile ausgedrückt werden können, wird zum Beispiel der Fachmann ohne weitere Umrechnung ersehen:

Aus (4a)—(3) ergibt sich, dass nur 0,25 $^{0}/_{00}$ n Magnesia anwesend sind; zieht man diese von (2) ab, so bleiben für freie und halbgebundene Kohlensäure 4,02 $^{0}/_{00}$ n. Da die Alkalität (1) nur 3,18 $^{0}/_{00}$ n beträgt, so müssen 0,84 $^{0}/_{00}$ n freie Kohlensäure vorhanden sein. Die Gesamtkohlensäure beträgt dagegen 4,02 + 3,18 $^{0}/_{00}$ n = 7,20 $^{0}/_{00}$ n.

Von der bleibenden Härte (4 b) sind 0,70 $^{0}/_{00}$ n für die Löslichkeit des Kalziumkarbonates in Wasser abzuziehen; der Rest von 1,25—0,70 = 0.55 $^{0}/_{00}$ n kommt mit dem gleichen Teile der vorhandenen Schwefelsäure in Gestalt von 0,55 $^{0}/_{00}$ n Gips als Kesselsteinbildner in Betracht; ausserdem natürlich noch 3,68 (nach 3) — 0,55 = 3,13 $^{0}/_{00}$ n Kalziumkarbonat.

Soll das Wasser mit Kalk und Soda (ohne längeres Kochen für sich allein) vollständig enthärtet werden, so benötigt man hierzu theo-

---

[1]) Dies ist dieselbe Lösung wie unter (5), nur hat sie für die beiden Bestimmungen verschiedene Wirkungswerte. D. Verf.

retisch 4,02 $^0/_{00}$ n Kalk (= freie und halbgebundene Kohlensäure) und 0,55 $^0/_{00}$ n Natriumkarbonat (= Gips). — Weiter kann man gegebenenfalls den Eisengehalt und den Sauerstoffgehalt, zwecks Enteisenung, direkt vergleichen.

Über die Prozentgehalte bei Basen (zum Beispiel Na_2O oder $NaOH$), bei Säuren (zum Beispiel SO_3 oder H_2SO_4), bei organischen Substanzen (ob Sauerstoff, Permanganat oder organische Substanz) kann eine Unklarheit bei der angegebenen Ausdrucksweise nicht mehr bestehen. Ob eine oder mehrere Basen oder Säuren die Alkalität oder Azidität verursachen, ist gleichgültig, der Ausdruck bleibt derselbe, wie ja auch in den meisten Fällen die praktische Bedeutung dieselbe ist.

Die beschriebene Art, Analysenergebnisse durch Raumteile von Normallösungen auszudrücken, habe ich seit mehr als zehn Jahren privatim angewendet, und sie hat sich in den mannigfachsten Fällen nützlich erwiesen. Nur habe ich für mich allein niemals das Bedürfnis empfunden, der Sache einen besonderen Namen zu geben. Als ich mich nun aus Veranlassung des Artikels von Petersen zur Veröffentlichung entschloss, glaubte ich die Feststellung einer kurzen Bezeichnung nicht umgehen zu können, kam aber hierbei in grosse Verlegenheit. Die vorgeschlagene Bezeichnung »Prozentnormal« ist nichts weiter als eine Zusammenziehung aus den Worten: »für 100 Substanz so und so viel Normallösung, aber eine glücklich gefundene Bezeichnung ist sie keineswegs. Die umgekehrte Bezeichnung »Normalprozent« will mir, obgleich sie Einiges für sich hat, aus Furcht vor falschen Auffassungen derselben noch weniger empfehlenswert erscheinen.

Ich würde daher sehr erfreut sein, wenn von anderer Seite eine bessere Bezeichnung aufgefunden würde.

Über die Anwendung von Natriumkarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanz in der Azidimetrie.

Von

S. P. L. Sörensen und **A. C. Andersen.**

In seinen »Beiträgen zur chemisch-technischen Analyse« hat G. Lunge[1]) angegeben, dass das Natriumoxalat eine Urtitersubstanz von zuverlässigem Werte ist, wenn man bei der Umwandlung desselben in Natriumkarbonat auf eine ganz bestimmte, näher beschriebene Weise erhitzt, und selbst in diesem Falle geben die Natriumoxalateinstellungen einen um zirka 0,1 °/₀ höheren Säurewert als die Einstellungen mit Natriumkarbonat, nach Lunge getrocknet. Danach haben wir[2]) nachgewiesen, dass eine Einstellung mit Natriumkarbonat so gut wie denselben Säurewert gibt wie eine Einstellung mit Natriumoxalat, wenn das Erhitzen dieses letzteren nicht durch das schwefelhaltige Leuchtgas, sondern durch Weingeist vorgenommen wird. Unter diesen Umständen ist es auch ganz gleichgiltig, auf welche Weise die Zersetzung des Natriumoxalats ausgeführt wird, das Resultat wird immer dasselbe sein, nur muss man selbstverständlich von Anfang an nicht zu schnell erwärmen, um eine plötzliche Gasentwickelung zu vermeiden, und zum Schluss muss so stark erhitzt werden, dass alle Kohle verbrennen kann, ob dadurch gleichzeitig das gebildete Natriumkarbonat schmilzt oder nicht, ist ganz ohne Bedeutung.

Neuerdings hat dann Lunge[3]) die Frage wieder aufgenommen und hierdurch, mit unseren Erfahrungen übereinstimmend, gefunden, dass die Einstellungen mit Natriumoxalat einen ein wenig höheren Säurewert geben, wenn mit offener Leuchtgasflamme erhitzt, als wenn Spiritus als Wärmequelle angewendet wird. Zugleich hat er aber gefunden, dass die schädliche Einwirkung der Verbrennungsprodukte des Leuchtgases sich vermeiden lässt, wenn der Tiegel mit Natriumoxalat während des Erhitzens in ein dazu passendes Loch einer Asbestplatte eingesetzt wird. Wir haben jetzt diese Erhitzungsweise geprüft und haben nie Schwefelsäure in dem Zersetzungsrückstand nachweisen können, so dass wir dieselbe aufs beste empfehlen können.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 231 (1904).
2) Diese Zeitschrift **44**, 156 (1905).
3) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 1520 (1905).

Es kann demnach jetzt als festgestellt betrachtet werden, dass das Natriumkarbonat (nach Lunge getrocknet) und das Natriumoxalat (nach Sörensen) als Ursubstanzen für die Azidimetrie praktisch gleich gute Dienste leisten, selbst wenn eine möglichst grosse Genauigkeit angestrebt wird, nur muss man bei der Zersetzung des Natriumoxalats darauf achten, entweder eine Weingeistflamme als Wärmequelle oder die oben erwähnte Lungesche Anordnung zu benutzen.

Wenn wir trotzdem wieder auf diese Fragen zurückgekommen sind, liegt der Grund darin, dass noch einige Differenzpunkte zwischen Lunge und uns vorhanden sind, welche — obwohl im Vergleich mit dem oben erwähnten Hauptresultat von geringerer Bedeutung — uns doch so wichtig erscheinen, dass sie eine nähere Besprechung erfordern. Die Differenzpunkte zwischen uns sind folgende:

1. In der nach Lunge getrockneten Soda haben wir ganz kleine Mengen von Natriumhydroxyd gefunden, während Lunge nur eine verschwindend kleine, völlig unwesentliche Menge finden konnte.

2. Wir haben das Natriumoxalat als nicht hygroskopisch angesehen, während Lunge in seiner letzten Abhandlung ausgesprochen hat, »dass das Natriumoxalat denn doch nicht so absolut frei von Hygroskopizität ist, wie dies hingestellt worden ist, und dass es, eben so gut wie die Soda, vor dem Gebrauche getrocknet werden muss, wenn man es als sichere Ausgangssubstanz benutzen will.«

In dem ersten dieser Punkte hat Lunge Recht, bei dem zweiten hat er sich aber geirrt.

1. Enthält Soda, nach Lunge getrocknet, Natriumhydroxyd? Nach F. W. Küster und Max Grüters[1]) Untersuchungen weiss man, dass Sodalösungen besonders in der Wärme Kohlensäure an eine kohlensäurefreie Atmosphäre abgeben. Als wir die Probe auf Natriumhydroxyd in Natriumkarbonat ausarbeiteten[2]), haben wir daher absichtlich jede Erwärmung der Sodalösung vermieden, indem

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 36, 748 (1903).

[2]) Diese Zeitschrift 44, 162 (1905).

abnahme des Wägegläschens. Das Totalgewicht von 5 Portionen abgewogener Soda betrug 5,9361 *g*, die Totalabnahme des Gewichtes des Wägegläschens dagegen nur 5,9322 *g*, also ein Unterschied von zirka 4 *mg*.

Wir haben auf ähnliche Weise gearbeitet, nur haben wir die einzelnen Portionen Soda nicht in einem Platintiegel, sondern in einem kleinen Wägegläschen mit gut schliessendem Stöpsel mit einem ähnlichen Wägegläschen als Tara gewogen, danach die Soda ausgeschüttet und das Wägegläschen zurückgewogen. Auf diese Weise wurden 5 Portionen Soda abgewogen, und nach der letzten Wägung wurde das Wägegläschen gereinigt und wieder gewogen, um die kleine Menge dem Glase anhaftender Soda zu bestimmen. Die Hauptportion der Soda wurde in einem grösseren Wägeglas, das einen kleinen Glasspatel enthielt und mit einem gut schliessenden Stöpsel versehen war, aufbewahrt und wurde vor der ersten und nach der letzten Sodaentnahme mit einem ähnlichen Wägeglas als Tara gewogen. Wir haben das Umfüllen der Soda so schnell wie möglich vorgenommen, so dass dieselbe nicht längere Zeit als notwendig und jedenfalls nicht länger als bei einer gewöhnlichen Abwägung der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt war. Das Resultat war folgendes:

Das Gewicht der ersten Portion Soda . . .	0,3140 *g*
« « « zweiten « « . . .	0,4381 «
« « « dritten « « . . .	0,6842 «
« « « vierten « « . . .	0,5013 «
« « « fünften « « . . .	0,4925 «
« « « dem Glase anhaftenden Soda .	0,0002 «
Im ganzen .	2,4303 *g*.

Das Gewicht der Hauptportion Soda vor der ersten Sodaabnahme	16,5975 *g*
« « « « « nach der letzten «	14,1700 «
Differenz .	2,4275 *g*

Der Unterschied zwischen 2,4303 *g* und 2,4275 *g* ist 2,8 *mg*, der Wägefehler der ausgeführten 16 Wägungen ist höchstens 1,6 *mg*, die Menge des bei einer einzelnen Sodaabwägung aufgenommenen Wassers hat daher nach diesem Versuch den Minimalwert $\frac{2,8 - 1,6}{5} = 0,24$ *mg*, das heisst im Verhältnis zu der ganzen Menge (zirka 0,5 *g*) 1 : 2000. Man ersieht, sowohl aus Sebelien's Versuchen wie aus den unsrigen,

Versuchsreihe I (Merck: kohlensaures Natrium, chemisch rein, wasserfrei, pro analysi. Getrocknet nach Lunge 1/2 Stunde bei 270—295° und danach über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd gekühlt).

a) 4 *g* Soda wurden in 200 *cc* mit Phenolphthaleïn versetztem, ausgekochtem und ganz wie früher beschrieben (l. c.) behandeltem Wasser in der Kälte gelöst und mit 17 *g* Baryumchlorid gefällt. Die rote Flüssigkeit wurde erst nach Zusatz von 1,2 *cc* n/10-Salzsäure fast farblos (nach dem Absetzen des Niederschlags hatte die Flüssigkeit einen äusserst schwachen rosa Farbton).

b) 4 *g* Soda wurden wie bei a) behandelt, nur wurde die Soda und danach das Baryumchlorid dem ausgekochten, noch warmen Wasser zugesetzt, und erst dann wurde gekühlt und in gewöhnlicher Weise titriert. Schon nach Zusatz von 0,27 *cc* n/10-Salzsäure erschien die Flüssigkeit fast farblos.

c) 4 *g* Soda wurden wie bei a) kalt mit Baryumchlorid gefällt, danach wurde aber bis zum beginnenden Kochen erhitzt und wieder unter stetigem Zuleiten von kohlensäurefreier Luft gekühlt und schliesslich in gewöhnlicher Weise titriert. Nach Zusatz von 0,34 *cc* n/10-Salzsäure war die Flüssigkeit fast farblos.

Versuchsreihe II (die Soda war von derselben Art und auf dieselbe Weise getrocknet wie in Versuchsreihe I). Es wurden 4 Titrierungen mit je 4 *g* Soda ausgeführt; bei allen wurde die Fällung in der Kälte vorgenommen, danach wurde der Kolben (natürlich mit kohlensäurefreier Luft gefüllt) mit einem Kautschukstöpsel geschlossen und unter wiederholtem Schütteln verschieden lange Zeit stehen gelassen und schliesslich unter Zuleitung von kohlensäurefreier Luft bis farblos titriert. Das Resultat war folgendes:

a)	Titrierung gleich nach der Fällung:	Verbrauch	1,1 *cc*	n/10-Salzsäure.
b)	„ nach 1 1/2 Stunde	„	0,8 „	„
c)	„ „ 6 „	„	0,7 „	„
d)	„ „ 25 „	„	0,5 „	„

Es ergibt sich hieraus, dass die Soda, welche auf die ursprüngliche Weise titriert zirka 0,3 *cc* n/10-Salzsäure pro Gramm Soda verbraucht hatte, bei der modifizierten Methode (Fällung in der Wärme, beziehungsweise Erwärmung nach der Fällung) nur einen Verbrauch von 0,07—0,08 *cc* n/10-Salzsäure pro Gramm Soda ergab. Der Natriumhydroxydgehalt, welcher sich hieraus berechnen lässt, ist so gering, dass man ihn mit Lunge als verschwindend klein bezeichnen muss, er kann bei allen, selbst sehr genauen Analysen, vernachlässigt werden.

Schliesslich ist noch anzuführen, dass die Probe auf Natriumhydroxyd in Natriumkarbonat dem oben gesagten gemäfs sich am besten auf folgende Weise ausführen lässt: In einem konischen Kolben von Jenaer-Glas werden 200 *cc* mit Phenolphtaleïn versetztes Wasser unter stetiger Zuleitung von kohlensäurefreier Luft bis zu zirka

0 *cc* eingekocht. Dem warmen Wasser werden 2 *g* der vorliegenden triumkarbonatprobe und gleich nach Lösen derselben zirka 8 *g* ryumchlorid zugesetzt, stets unter Zuleitung von kohlensäurefreier ft. Nach gutem Schütteln wird in Wasser gekühlt, wonach man, nn die abgekühlte Flüssigkeit rot ist, mit $^{n}/_{10}$-Salzsäure bis zur Ent-bung titriert [1]).

2. Ist Natriumoxalat hygroskopisch? In seiner letzten handlung hat Lunge (l. c., S. 1527) sich auch mit dieser Frage schäftigt und er hat gefunden, dass 5 *g* Natriumoxalat beim Stehen-sen in einem Exsikkator über Wasser in einem Monate 0,0188 *g* einem anderen Versuche 0,0252 *g*) Wasser aufgenommen hatten. inge räumt allerdings ein, dass es niemand einfallen wird, das Oxalat ter solchen Umständen aufzubewahren, er schliesst aber doch aus nen Versuchen, dass das Oxalat, eben so gut wie die Soda, vor dem Ge-uche getrocknet werden muss, wenn man es als sichere Ausgangssubstanz nutzen will. Hierzu müssen wir bemerken, dass es wohl keinen Stoff bt, welcher beim Aufbewahren in einer mit Feuchtigkeit gesättigten mosphäre sich nicht mit einem Feuchtigkeitshäutchen überzieht, und Menge des adhärierenden Wassers hängt natürlich von der Oberflächen-össe ab; ein Stoff kann aber nicht als hygroskopisch bezeichnet werden, nn das adhärierende Wasser wieder abgegeben wird, sobald er in eine it Feuchtigkeit nicht völlig gesättigte Atmosphäre, zum Beispiel wöhnliche Luft, gebracht wird. Dass das Natriumoxalat sich auf ese Weise verhält, geht aus dem folgenden Versuche hervor.

Zirka 20 *g* Natriumoxalat wurden in einem Wägeglas, worin auch ein m Umrühren bestimmter kleiner Glasspatel angebracht war, genau abgewogen, lem als Tara ein ähnliches Wägeglas angewandt wurde, welches letztere nau wie das erstere im Laufe des Versuches behandelt wurde.

Die Wägegläser wurden erst 24 Stunden im Vakuum bei 110° getrocknet; erdurch verlor das Natriumoxalat 0,0016 *g*, das heisst der Gehalt an hygro-opischer Feuchtigkeit war 1 : 12500; in derselben Partie Natriumoxalat von ahlbaum war der Feuchtigkeitsgehalt zirka 2 Jahre früher zu 1 : 12000 stimmt worden [2]).

Danach wurden die beiden Wägegläser, natürlich mit abgenommenen öpseln unter eine Glasglocke und neben die Gläser ein Becherglas mit Wasser, rin ein Stück Filtrierpapier tauchte, hingestellt. Durch das immer vollständig it Wasser durchfeuchtete Filtrierpapier wurde die Atmosphäre in der Glocke

---

1) Siehe übrigens diese Zeitschrift 44, 147 unten und 162 (1905).

2) Diese Zeitschrift 44, 158 (1905).

ganz mit Feuchtigkeit gesättigt gehalten. Schon nach Verlauf von einigen Tagen war das Gewicht des Natriumoxalats konstant geworden, im ganzen wurde es 12 Tage unter wiederholtem Umrühren auf diese Weise stehen gelassen; die Gewichtszunahme betrug 0,0224 *g* (zirka 1 : 900). Hiernach wurde das Filtrierpapier aus dem Wasser genommen und die Wägegläser wieder unter der Glocke, also fortwährend neben Wasser, aber ohne ein hineintauchendes Filtrierpapier, stehen gelassen. Hierdurch verlor das Natriumoxalat im Laufe von 24 Stunden 0,0138 *g*, also mehr als die Hälfte der im ganzen aufgenommenen Menge; im Laufe der nächsten 24 Stunden war der Gewichtsverlust nur 0,0012 *g*. Schliesslich wurden die Wägegläser an gewöhnlicher Luft, gegen Staub geschützt, stehen gelassen. Hierdurch verlor das Oxalat im Laufe von 2 Tagen 0,0056 *g* und dann wieder im Laufe von 3 Tagen 0,0005 *g*, wonach das Gewicht konstant blieb. Von den aufgenommenen 0,0224 *g* waren jetzt 0,0138 + 0,0012 + 0,0056 + 0,0005 = 0,0211 *g* wieder abgegeben, und der Feuchtigkeitsgehalt des Oxalats war so zu sagen derselbe wie vor dem Versuche: 0,0016 *g* (siehe oben). Um konstatieren zu können, dass beim Umrühren oder bei anderen Manipulationen nichts verloren gegangen war, wurden die Wägegläser wieder im Vakuum bei 110° 24 Stunden getrocknet, wonach das Gewicht des Oxalats 20,0360 *g* betrug, während es nach dem ersten Trocknen bei 110° 20,0356 *g* wog.

Lunge hat auch die Soda auf Hygroskopizität geprüft, diese Prüfung wurde aber auf folgende Weise vorgenommen: »5 *g* der Soda wurden in einem gut schliessenden Wägeglas im Exsikkator aufbewahrt und jeden Tag eine Kontrollwägung des Wägeglases vorgenommen.« »Die 5 *g* Soda hatten in 14 Tagen um 1,3 *mg*, also um 0,026 % an Gewicht zugenommen.« Auf diese Weise konstatiert man ja gar nicht, ob die Soda hygroskopisch ist oder nicht, sondern einfach, ob das verwendete Wägeglas oder der Exsikkator gut schliesst oder nicht.

Um untersuchen zu können, welche Bedeutung der Hygroskopizität der Soda bei der Säureeinstellung zukommt, muss man seine Versuchsanstellung zum Beispiel einrichten, wie John Sebelien[1]) es gemacht hat. Sebelien bewahrt ein grösseres Quantum Soda, nach Lunge getrocknet, in einem Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel auf, und aus dieser Soda wird wie bei gewöhnlichen Säureeinstellungen ein Quantum in einem Platintiegel abgewogen, während gleichzeitig das Wägegläschen zurückgewogen wird. Es ergab sich dann, dass obgleich die Luft ziemlich trocken war (Temperatur 20°, Feuchtigkeitsgrad 24 %), die Feuchtigkeitsanziehung der Soda sich stark geltend machte; die Gewichtszunahme des Platintiegels war stets grösser als die Gewichts-

---

1) Chemiker-Zeitung **29**, No. 47 (1905).

abnahme des Wägegläschens. Das Totalgewicht von 5 Portionen abgewogener Soda betrug 5,9361 *g*, die Totalabnahme des Gewichtes des Wägegläschens dagegen nur 5,9322 *g*, also ein Unterschied von zirka 4 *mg*.

Wir haben auf ähnliche Weise gearbeitet, nur haben wir die einzelnen Portionen Soda nicht in einem Platintiegel, sondern in einem kleinen Wägegläschen mit gut schliessendem Stöpsel mit einem ähnlichen Wägegläschen als Tara gewogen, danach die Soda ausgeschüttet und das Wägegläschen zurückgewogen. Auf diese Weise wurden 5 Portionen Soda abgewogen, und nach der letzten Wägung wurde das Wägegläschen gereinigt und wieder gewogen, um die kleine Menge dem Glase anhaftender Soda zu bestimmen. Die Hauptportion der Soda wurde in einem grösseren Wägeglas, das einen kleinen Glasspatel enthielt und mit einem gut schliessenden Stöpsel versehen war, aufbewahrt und wurde vor der ersten und nach der letzten Sodaentnahme mit einem ähnlichen Wägeglas als Tara gewogen. Wir haben das Umfüllen der Soda so schnell wie möglich vorgenommen, so dass dieselbe nicht längere Zeit als notwendig und jedenfalls nicht länger als bei einer gewöhnlichen Abwägung der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt war. Das Resultat war folgendes:

Das Gewicht der ersten Portion Soda . . .	0,3140 *g*
« « « zweiten « « . . .	0,4381 «
« « « dritten « « . . .	0,6842 «
« « « vierten « « . . .	0,5013 «
« « « fünften « « . . .	0,4925 «
« « « dem Glase anhaftenden Soda .	0,0002 «
Im ganzen .	2,4303 *g*.

Das Gewicht der Hauptportion Soda vor der ersten Sodaabnahme	16,5975 *g*
« « « « « nach der letzten «	14,1700 «
Differenz .	2,4275 *g*

Der Unterschied zwischen 2,4303 *g* und 2,4275 *g* ist 2,8 *mg*, der Wägefehler der ausgeführten 16 Wägungen ist höchstens 1,6 *mg*, die Menge des bei einer einzelnen Sodaabwägung aufgenommenen Wassers hat daher nach diesem Versuch den Minimalwert $\frac{2,8 - 1,6}{5} = 0,24$ *mg*, das heisst im Verhältnis zu der ganzen Menge (zirka 0,5 *g*) 1 : 2000. Man ersieht, sowohl aus Sebelien's Versuchen wie aus den unsrigen,

dass man bei genauen Arbeiten sehr sorgfältig darauf achten muss, die getrocknete Soda gegen die Luftfeuchtigkeit zu schützen.

Einen ganz ähnlichen Versuch haben wir mit Natriumoxalat ausgeführt und dabei, wie es zu erwarten war, keine Feuchtigkeitsaufnahme konstatieren können.

Das Gewicht der ersten Portion Natriumoxalat . .	0,5655 g
« « « zweiten « « . .	0,6553 «
« « « dritten « « . .	0,3949 «
« « « vierten « « . .	0,6029 «
« « « fünften « « . .	0,4622 «
« « des dem Glase anhaftenden Natriumoxalats	0,0013 «
Im ganzen .	2,6821 g.

Das Gewicht der Hauptportion Natriumoxalat vor der ersten Oxalatentnahme .	20,0360 g
« « nach der letzten « . .	17,3529 «
Differenz .	2,6831 g

Der Unterschied zwischen 2,6821 *g* und 2,6831 *g* ist — 1,0 *mg*, das heisst, er geht über den Wägefehler nicht hinaus (siehe oben).

Wir können diesen Abschnitt nicht schliessen ohne die Unveränderlichkeit des Natriumoxalats beim Aufbewahren wieder hervorzuheben. Bei der Fabrikation (Firma: C. A. F. Kahlbaum, Berlin) wird das Oxalat nach dem Trocknen bei 240° C. der gewöhnlichen, Feuchtigkeit enthaltenden Luft, ausgesetzt. Es überzieht sich hierdurch mit einem Feuchtigkeitshäutchen, dessen Gewicht natürlich bis zu einem gewissen Grade von der Korngrösse des Oxalats abhängig ist, aber gewöhnlich zirka 1 : 10 000 des Gewichtes des Natriumoxalats beträgt. In diesem Zustande wird es in den Handel gebracht und ist absolut haltbar. Bei allen gewöhnlichen Einstellungen von Säuren oder Permanganatlösungen kann dieser kleine Feuchtigkeitsgehalt vollständig vernachlässigt werden. Es empfiehlt sich aber eine grössere Portion Natriumoxalat (zum Beispiel 1 Kilo) auf einmal zu kaufen und dann auf diese die Reinheitsproben[1]) anzuwenden. Zu diesen Proben gehört auch eine Bestimmung der vorhandenen Menge hygroskopischer

[1]) Diese Zeitschrift **42**, 512 (1903).

Feuchtigkeit[1]), die wie oben gesagt gewöhnlich zirka 0,01 % beträgt. Hat man diese Grösse ein für allemal bestimmt, so kann man, wenn man überhaupt mit solchen minimalen Grössen rechnen will, bei jeder folgenden Abwägung des Oxalats eine entsprechende kleine Korrektur einführen, und diese Korrektur ändert sich nicht, denn das Natriumoxalat kann jahrelang, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden.

Schliesslich müssen wir noch einige Bemerkungen über die Indikatorfrage, Methylorange oder Phenolphtaleïn, machen, indem wir ausdrücklich betonen, dass diese Frage gar nichts mit der Wahl von Natriumoxalat oder Natriumkarbonat als Urtitersubstanz zu tun hat, indem Natriumoxalat nach dem Erhitzen den beiden Indikatoren gegenüber sich genau wie Natriumkarbonat verhält. Ebenso müssen wir bemerken, dass wir dem Methylorange gar nicht seinen Wert in der täglichen analytischen Praxis absprechen wollen, nur bei solchen Arbeiten, wo die möglichst grösste Genauigkeit anzustreben ist, ziehen wir Phenolphtaleïn vor, selbst wenn seine Verwendung etwas umständlicher ist. In diesem Zusammenhange ist es vielleicht auch nicht verfehlt, daran zu erinnern, dass die Übereinstimmung der auf dieselbe Weise ausgeführten Einzelversuche einer Versuchsreihe nicht immer bedeutet, dass man eine entsprechend hohe Genauigkeit erreicht hat, beziehungsweise unter selbst wenig geänderten Versuchsbedingungen erreichen kann.

Unsere Bemerkungen betreffs der Indikatorfrage hat Lunge offenbar nicht richtig aufgefasst, denn in seiner letzteren Abhandlung hebt er mehrmals sehr stark hervor, dass die scheinbaren Neutralpunkte bei den Titrierungen mit Phenolphtaleïn und mit Methylorange nicht zusammenfallen können. Dieses ist ganz richtig, wir haben es aber auch nie anders gemeint, geschweige denn geschrieben. Wir sind

---

[1]) Ich ergreife die Gelegenheit um die Beschreibung der Ausführung dieser Probe (l. c., S. 513) dahin zu ergänzen, dass in dem Schlusspassus die Worte „über Wasser“ durch „in der Luft“ zu ersetzen sind, so dass der Passus folgenden Wortlaut bekommt: „und dürfen durch nachfolgendes Stehen in der Luft nicht mehr als 1 *mg* Feuchtigkeit wieder aufnehmen.“ S. P. L. S.

übrigens noch einen Schritt weiter gegangen, indem wir mit gesperrtem Druck geschrieben haben [1]: »Wenigstens bei genauen Analysen ist es nicht zulässig, eine mit Methylorange eingestellte Normallösung ohne weiteres zu verwenden; man muss immer dafür Sorge tragen, bei den späteren Titrierungen denselben Kohlensäuregehalt zu haben wie bei der Einstellung.« Dass dieser Satz vom theoretischen Gesichtspunkte aus von selbst einleuchtend ist, darf wohl ohne nähere Erklärung zugegeben werden, wenn man sich erinnert, dass der Farbenumschlag mit Methylorange nur bedeutet, dass in der vorliegenden Lösung die Konzentration der Wasserstoffionen einen gewissen, kleinen Betrag erreicht oder überschritten hat; ein verschiedener Gehalt an Kohlensäure kann aber einen merkbaren Einfluss auf die Wasserstoffionenkonzentration haben. Es handelt sich daher darum, zu bestimmen, in welchem Grade die wechselnde Menge von vorhandener Kohlensäure das Resultat bei der Titrierung mit Methylorange als Indikator beeinflussen kann. Es geht nun sowohl aus den Versuchen von F. W. Küster [2]), welche wir vollständig bestätigen konnten (l. c. 173), wie auch aus den Versuchen Lunge's hervor, dass der Einfluss der Kohlensäure ein so grosser ist, dass er bei genauen Analysen nicht vernachlässigt werden darf. Wir wollen hier nur die Lunge'schen Versuche näher besprechen. In seinen »Beiträgen zur chemisch-technischen Analyse« [3]) führt Lunge zur Beleuchtung der hier erwähnten Frage drei verschiedene Gruppen von Einstellungen an:

a) (l. c., S. 200 und 201): Eine Natronlauge wurde auf $^n/_5$-Salzsäure eingestellt, und zwar teils mit Methylorange (ohne Wegkochen der Kohlensäure), teils mit Phenolphtaleïn (mit Wegkochen der Kohlensäure); die Koëffizienten der Natronlauge waren die folgenden:

	Methylorange	Phenolphtalein
In der ersten Versuchsreihe .	1,0000	0,9995
« « zweiten « .	1,0000	0,9999—1,0002

1) Diese Zeitschrift **44**, 177 (1905).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 137 (1896).

3) Zeitschr. f. angew. Chemie **17**, 195, 225 und 265 (1904).

Hier findet Lunge also so gut wie dieselben Koëffizienten für Methylorange und Phenolphtaleïn [1]).

b) (l. c., S. 201): Eine Barytlösung wurde auf eine zirka $^{n}/_{5}$-Salzsäure von bekannter Stärke sowohl mit Methylorange wie auch mit Phenolphtaleïn wie oben eingestellt. Der Koëffizient der Barytlösung war mit

Methylorange	Phenolphtaleïn
1,2324	1,2270

c) (l. c., S. 201): Eine Säure (zirka $^{n}/_{5}$) wurde durch wasserfreie Soda teils mit Methylorange, teils mit Phenolphtaleïn wie oben eingestellt. Der Koëffizient der Säure war mit

Methylorange	Phenolphtaleïn
1,0301	1,0276

In den beiden letzten Versuchsreihen findet Lunge im Gegensatz zu den unter a) angeführten, in seiner Abhandlung unmittelbar vorher beschriebenen Versuchen, ganz verschiedene Koëffizienten mit Methylorange und mit Phenolphtaleïn, er führt aber nichts an, um diesen scheinbaren Widerspruch zu erklären, ebensowenig wie er darauf aufmerksam gemacht hat, dass er in Versuchsreihe b) den Koëffizienten der Barytlösung höher mit Methylorange als mit Phenolphtaleïn findet, während er in Versuchsreihe c) umgekehrt den Koëffizienten der Säure höher mit Methylorange als mit Phenolphtaleïn findet. Wir sehen aber in den Lunge'schen Versuchen nicht einen Widerspruch, wie Lunge uns zitiert hat (l. c., S. 1524), wir haben nur von einem scheinbaren Widerspruch gesprochen, und wir haben gezeigt, dass dieser scheinbare Widerspruch seine Erklärung ganz einfach dadurch findet,

[1]) In unserer vorigen Abhandlung haben wir geschrieben, dass Lunge bei diesen Versuchen ungefähr dieselben Koëffizienten mit Methylorange wie mit Phenolphtaleïn gefunden hat. In seiner letzten Abhandlung (l. c., S. 1524) bemerkt Lunge hierzu: „Das „ungefähr" zeigt ja aber schon, dass eben doch ein Unterschied vorhanden war"; hätte Lunge sich die Mühe gegeben, seine eigenen Zahlen nachzusehen, so hätte er wohl nicht dieses „ungefähr" irrtümlich auffassen können.

dass bei den verschiedenen Titrierungen verschiedene Mengen von Kohlensäure zugegen gewesen sind. Nimmt man die bei den Titrierungen mit Phenolphtaleïn unter Wegkochen der Kohlensäure gefundenen Koëffizienten als richtig an, so muss bei den Titrierungen mit Methylorange in Versuchsreihe c), wo Soda angewendet wurde, also viel Kohlensäure vorhanden war, zu wenig Säure benutzt, der Säurekoëffizient daher zu hoch gefunden worden sein, während umgekehrt in Versuchsreihe b), wo Barytlösung angewendet wurde, also keine Kohlensäure vorhanden war, zu viel Säure benutzt, das heisst der Säurekoffizient zu niedrig, oder anders gesagt, der Basenkoëffizient zu hoch gefunden worden ist. Man versteht jetzt auch die Versuchsreihen unter a), wo eine Natronlauge (welche nach einigen von Lunge ausgeführten Titrierungen mit Phenolphtaleïn ohne Wegkochen der Kohlensäure ungefähr 4 $^0/_0$ des Gesamtnatrons als Karbonat enthielt) zur Verwendung kam, in welcher die anwesende Kohlensäuremenge gerade eine solche war, dass der Methylorangekoëffizient mit dem Phenolphtaleïnkoëffizient zusammenfiel.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man eine Säure, welche auf Soda mit Methylorange als Indikator eingestellt ist, nicht für die Titrierung einer Barytlösung mit demselben Indikator verwenden darf, der Fehler würde, nach den oben angeführten Zahlen berechnet, 0,44 + 0,24 = 0,68 $^0/_0$ betragen (siehe die Tabelle S. 230). Dieses räumt Lunge in der letzteren Abhandlung (l. c., S. 1524) auch ein, fügt aber hinzu: »Für Methylorange kommt Barytlösung wirklich gar nicht in Betracht.«

Man ersieht aber weiter, dass es auch nicht zulässig ist, eine Natronlauge mit Methylorange durch eine Säure, welche auf Soda mit Methylorange eingestellt ist, ohne weiteres zu titrieren. Lunge schreibt wohl in seiner letzteren Abhandlung (l. c., S. 1524): »Um nun beim Titrieren mit Methylorange immer auf die Mischfarbe oder »Normalfarbe« zu kommen, entsprechend einer gewissen Minimalkonzentration von Wasserstoffionen ist allerdings eine gewisse Menge von Kohlensäure erforderlich. Diese stellt sich aber beim Titrieren von kohlensauren Salzen ohne weiteres ein, und beim Titrieren von kaustischen Alkalien durch Säuren oder umgekehrt ist in der Praxis so gut wie immer genügend Kohlensäure aus den Laugen, dem Verdünnungswasser und der Luft vorhanden.« Dass dieses aber nicht richtig ist, erhellt aus Lunge's eigenen, oben erwähnten Versuchen; die dort erwähnte Natron-

lauge, welche ungefähr 4 % des Gesamtnatrons als Karbonat enthielt, gibt bei Titrierung mit Methylorange und mit Phenolphtaleïn dieselben Koëffizienten; würde man daher diese Natronlauge mit Methylorange und einer auf Soda mit Methylorange, wie in Versuchsreihe c), eingestellten Säure titrieren, so würde der begangene Fehler 0.24 % des Gesamtnatrons betragen. Die einfachste Weise, auf welche diese »Kohlensäureempfindlichkeit« des Methyloranges umgangen werden kann, scheint uns die zu sein, welche wir schon in unserer vorigen Abhandlung angeführt haben (l. c., S. 177 unten), immer in kohlensäuregesättigter Lösung bis zu Küster's »Normalfärbung« zu titrieren, so dass eine Natronlauge vor der Schlusstitrierung mit Kohlensäure gesättigt werden muss.

Auch Lunge titriert jetzt bis zu Küster's »Normalfärbung«, welche aber mit dem von Lunge früher als Übergangsfarbe benutzten Farbton nicht zusammenfällt. Bei seinen früheren, oben erwähnten Versuchen hat er den Säurekoëffizienten mit Phenolphtaleïn (kohlensäurefreie Flüssigkeit) zu 1,0276, mit Methylorange (auf braun titriert; kohlensäuregesättigte Flüssigkeit) zu 1,0301 gefunden, das heisst die Differenz zwischen den Phenolphtaleïn- und den Methylorangekoëffizienten ist — 0,0025 oder — 0,24 %. In seiner letzteren Abhandlung, wo er die Übergangsfarbe folgendermafsen beschreibt (l. c., S. 1523): »die von mir vorgeschriebene Mischfarbe oder Übergangsfarbe = Küster's »Normalfärbung«, das heisst bräunlich; andere nennen es orange, was aber nur bei zu grosser Konzentration des Indikators passt«, hat er dagegen, wie aus der unten angeführten Tabelle zu ersehen ist, die oben erwähnte Differenz immer positiv gefunden. Der Beschreibung dieser letzteren Versuche fügt Lunge folgende Bemerkung zu (l. c., S. 1527 unten): »Bei den in meinem Berichte von 1903 beschriebenen, von einer Anzahl verschiedener Mitarbeiter in meinem Laboratorium angestellten Versuchen waren die Vorsichtsmafsregeln nicht so peinlich wie jetzt beobachtet worden, weshalb ich auf jene Versuche in diesem Zusammenhange keinen entscheidenden Wert legen kann.« Wir wissen nicht, ob Lunge hiermit sagen will, dass man sich auf seine früher veröffentlichten Versuche nicht völlig verlassen kann, wir müssen aber hinzufügen, dass die davon sich ableitenden Resultate im grossen und ganzen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, mit unseren Erfahrungen übereinstimmen.

Die Grösse der Säurekoëffizienten.

	Phenolphtaleïn (rosa). Kohlensäurefreie Flüssigkeit	Methylorange (deutlicher Farbenumschlag)		Methylorange (Küsters Normalfärbung). Mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit	In Prozent von a betragen die Differenzen		
		Kohlensäurefreie Flüssigkeit	Mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit				
	a	b	c	d	a—b	a—c	a—d
Lunge[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 201 (1904)	0.8150	0,8114	—	--	+ 0.44	–	–
Lunge Ibid.	1.0276	—	1,0301	—	—	— 0,24	-
Lunge Ibid. 18, 1524 (1905)	1,0028(5)	—	--	1.0010	—	—	+ 0,18
Lunge Ibid., 1527	1.00195	...	—	1,0006	- -	—	+ 0,13
Lunge Ibid.	1,0020	—	—	1,0009	—	--	+ 0,11
Sörensen u. Andersen[2]). Diese Zeitschr. 44, 174 (1905)	0,9429	0,9354	0.9447	0,9405	+ 0,80	— 0,19	+ 0,2

[1]) In der Lunge'schen Abhandlung sind die Koëffizienten der Basenlösun das heisst die reziproken Werte der hier angeführten angegeben.

[2]) In unserer Abhandlung sind die Koëffizienten der Basenlösung, d heisst die reziproken Werte der hier angeführten angegeben (zum Beispi $\frac{100}{106,06} = 0,9429$).

Wir können also wieder unsere Anschauung dahin usammenfassen:

1. Bei gewöhnlichen Analysen leistet die allgemein brauchbare Methylorangetitrierung wegen ihrer grossen Einfachheit vorzügliche Dienste, während
2. bei Analysen, wo eine möglichst grosse Genauigkeit angestrebt wird, entweder die modifizierte Methylorangetitrierung, das heisst Titrierung in mit Kohlensäure gesättigter Flüssigkeit bis zu »Küster's Normalfärbung« oder noch besser die Phenolphtaleïntitrierung angewendet werden muss.

Carlsberg-Laboratorium, Valby, Kopenhagen, Dezember 1905.

Fettbestimmung im Kakao mittels rasch ausführbarer Methode.

Von

Tschaplowitz.

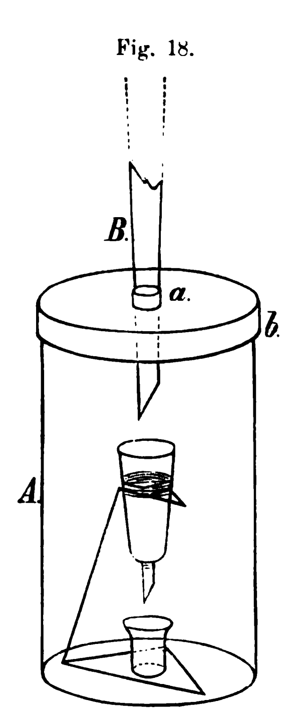
Bei der Fettbestimmung im Kakao mittels Extraktion durch Äther ifft man, besonders bei reinen und ölreichen Sorten, auf Schwierigeiten, da Körper so feiner Mahlung dem Durchdringen des Äthers nd somit der vollständigen Erschöpfung grossen Widerstand entgegentzen, auch wenn man sie mit Sand oder anderen lockernden Materialien ischt. Ferner werden bei diesem Verfahren von dem kalten Äther ie noch unzerrissenen Ölzellen nur unvollständig angegriffen. Dies les ist übrigens schon von Willmanns[1]) erkannt worden. Der nd setzt sich in den Hülsen alsbald zu Boden, und der Kakao bildet e schwer durchdringbare Schlammschicht über demselben. Zudem rieren auch die Hülsen oft recht langsam, so dass der Äther dieselben hr nur umspült als durchdringt, weswegen dann sehr lange Zeit zur chöpfung erforderlich ist. Folgen aus der ungleichen Zerstörung Öl einschliessenden Zellen ungleiche Zahlenresultate, so kann es der oft mehrtägig fortzusetzenden Operation auch vorkommen, dass Gewichtsresultate um Prozente zu hoch gefunden werden. Bei einer en Kakaomasse musste die Extraktion vier Tage lang fortgesetzt den, da sich bis in den vierten Tag hinein noch Fett im extra-

[1]) Beckurts, Jahresber. 1900, S. 364.

hierenden Äther zeigte. Die Wägung ergab alsdann 54,83 % Fett, was, wie sich später herausstellte, um 2 % zu viel betrug. Eine so lange Zeit fortzusetzende Extraktion ist immer lästig und auch den verschiedensten Zufälligkeiten ausgesetzt, besonders bei einem so zerbrechlichen und teueren Apparat.

Wenn die Substanz dem Durchpassieren des Äthers und somit der beabsichtigten Extraktion keine Schwierigkeit entgegensetzt, so wäre die Verwendung eines in dieser Zeitschrift schon früher angegebenen, sehr billigen Apparates, welcher den Vorzug hat, dass der Äther im wärmeren Raume auf die Substanz einwirkt, zu empfehlen, und möchte ich mir gestatten, denselben in etwas verbesserter Form in Fig. 18 nochmals vorzuführen.

Fig. 18.



Das Batterieglas A ist mit einem übergreifenden Blechdeckel verschlossen, durch dessen Öffnung a das untere Rohrende eines guten Rücklaufkühlers B eingeführt wird. Dieses Rohrende, sowie die Öffnung sind ein wenig konisch gestaltet, und die Dichtung wird mittels Filtrierpapiers oder weichem Kapselstanniol hergestellt. Innerhalb des Batterieglases trägt ein Drahtdoppeldreieck die unten mit Watte verschlossene, ebenfalls schwach kegelförmige oder mit überstehendem Rande versehene Filtrierröhre, welche die mit Watte bedeckte Substanz ohne Hülse oder Papierhülle enthält. Unterhalb dieser steht ein kleines breites Becherglas oder ein Ölkölbchen. Die beiden Verschlüsse a und b, welche dem fetthaltenden Äther kaum erreichbar sind, werden mit Filtrierpapier oder weichem Kapselstanniol gedichtet, so dass auch kein Fett oder Wachs aus dem Dichtungsmaterial in den Äther überzugehen vermag, wie das bei Korkstopfenverschlüssen anderer Apparate wohl vorkommen kann. Wenn Filtrierpapier verwendet wird, kann es während der Operation mit der Spritzflasche angefeuchtet und dadurch der Verschluss noch vollkommener hergestellt werden. Das Batterieglas wird nach der Beschickung in einen gewöhnlichen eisernen Topf

mit warmem Wasser gestellt, und es ist vollkommen ungefährlich, von Zeit zu Zeit eine kleine Flamme unter dieses Wasserbad zu bringen.

In dem Bestreben, die Fettextraktion abzukürzen und dabei — zur Sicherung gleichförmiger Resultate — womöglich das noch in Zellen eingeschlossene Öl mit in Lösung zu bringen, wurde nach anderen Methoden gesucht.

Zunächst wurde versucht, durch Kochen des Kakaos mit Wasser und darauf folgendes Ausschütteln nach Art der Soxhlet'schen Milchfettbestimmung zum Ziele zu kommen. Die Methode liess sich allenfalls durchführen, aber das Absetzen des mit Fett beladenen Äthers währte zu lange Zeit.

Nach mehrfachen anderen Versuchen wurde zuletzt nach der im Folgenden beschriebenen, rasch ausführbaren und bequemen Methode mit sehr befriedigenden Resultaten verfahren. Sie beruht darauf, dass, wenn auch Lösungen und Mischungen von Äther mit Fett und Kakao sich kaum absetzen und sich schlechterdings nicht filtrieren lassen, diese sich doch nach Zusatz von Alkohol in kurzer Zeit genügend absetzen. um dekantiert werden zu können. Die Methode erfordert weiter keinen besonderen Apparat als eine längliche — zylindrische — Kochflasche mit graduiertem Halse.

Bei den folgenden Analysen verwendete Verfasser langhalsige, mit Glasstopfen versehene zylindrische Kochfläschchen von etwa 80 *cc* Gesamtinhalt, deren Hals von 73 *cc* bis 77 *cc* in Kubikzentimeter und Fünftelkubikzentimeter geteilt ist (Fig. 19 A auf Seite 234).

Zur Ausführung der Bestimmung werden mehrere Gramme Kakao, oder soviel, dass man 1—2 *g* Öl zur Wägung zu bringen vermag, in die trockene Kochflasche gegeben, 10—15 *g* Alkohol zugefügt und unter Umschütteln gekocht. Der Kakao zerteilt sich hierbei ziemlich rasch, auch wenn er in Gestalt von Stücken oder Brocken eingeführt worden war. Sodann wird, nach einiger Abkühlung, etwa ebensoviel Äther eingegossen, wieder unter Umschütteln aufgekocht, alsdann (nach genügendem Erkalten) mit Äther aufgefüllt bis zu etwa 77 *cc*, gut umgeschüttelt und beiseite gestellt. Die ganze Operation währt nur kurze Zeit. Selbstverständlich lässt sich leicht eine ganze Reihe solcher Versuche nebeneinander anstellen.

Nach kurzer Zeit, oft nach einer Stunde schon, ist die Flüssigkeit genügend abgesetzt, um, nach Notierung des Niveaus, 50 *cc* mit der Pipette abheben zu können. Die Flüssigkeit braucht keineswegs voll-

kommen klar zu erscheinen. Man verdampft in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt das wenig verunreinigte Öl mit etwas warmem Äther auf, filtrirt mittels einfachen Filtrierrohres (Fig. 19 B) durch Watte, was sehr rasch vor sich geht, in ein kleines, breites Becherglas oder Ölkölbchen. Die Watte muss etwas fest eingestopft werden, so dass 2—4 Tropfen per Sekunde hindurchgehen. Man trocknet vorsichtig bei 70—80 ° C., nur zuletzt kurze Zeit auf 100 ° C. steigernd, wägt und berechnet auf die Gesamtmenge. Das Volumen des Bodensatzes der Kochflasche wird unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des fettfreien Kakaos, welches nahezu 1,6 beträgt, — ich fand es bei mehreren einfachen Bestimmungen zu 1,578 im Durchschnitt, ohne jedoch diese Zahl als wissenschaftlich genau festgestellt ansehen zu wollen — vom Gesamtvolumen der Flüssigkeit abgezogen. So wurde für je 3 *g* der nahe 50 $^0/_0$ Öl enthaltenden Massen rund 1 *cc* abgerechnet.

Fig. 19.

Man kann die Resultate dadurch kontrollieren, dass der im Kochfläschchen verbleibende Rest von Kakao und Flüssigkeit unter Zusatz von Alkohol und dann Äther wie oben nochmals in gleicher Weise behandelt wird. In den unten angeführten Bestimmungen hat sich keine Differenz aus den so ausgeführten Nachuntersuchungen ergeben. Auch habe ich bis jetzt bei mikroskopischer Prüfung des Rückstandes noch keine geschlossenen Ölzellen mehr finden können. Es scheint, dass dieselben durch das Kochen mit Alkohol vollständig zersprengt werden. Doch bedarf das wohl noch weiterer Untersuchungen, ebenso wie die Frage, ob sich eventuell mit dieser Bestimmungsmethode die Filsinger'sche Äther-Alkoholprüfung vereinigen lässt, was doch in manchen Fällen sehr wünschenswert erscheint.

Beifolgende Tabelle enthält die Zahlenresultate aus je zwei Proben einer Sorte nebst den Ergebnissen der Nachuntersuchung.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt im Laboratorium des hygienischen Instituts und im physiologischen Laboratorium des Herrn Korpsstabs-Apothekers Varges hier und danke ich Herrn Geh. Rat

t, sowie Herrn Korpsstabs-Apotheker Varges, für die mir hierzu e Erlaubnis.

Die untersuchten Kakaomassen sind rein und als solche, sowie inbetreff ihres Herkommens, von Petzold und Aulhorn in en garantiert. Die Apparate fertigte preiswert die Firma Carl gand in Dresden, Hauptstrasse.

	Afrikaner		Ariba		St. Thomé	
. . . .	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g	2,0 g	2,7608 g
nsubstanz.	2,9181 g	2.9181 g	2,9081 g	2,9081 g	1,9588 g	2,6557 g
ı der Koch-he . . .	73,7 cc	73,6 cc	72,6 cc	73,6 cc	72 cc	75,0 cc
ı nach Ab-des Kakao-mens . .	72,7 cc	72,6 cc	71,6 cc	72,6 cc	71,4 cc	74.1 cc
50 cc . .	1,0440 g	1.0445 g	1,0210 g	1,0066 g	0.7230 g	0,9470 g
Prozenten rockensub-	52,0193%	51,9726%	50,2758%	50,2590%	52,7080%	52,8468%

Untersuchung des Rückstandes.

ı der Koch-he . . .	73,6 cc	73,8 cc	72,8 cc	73,5 cc	74,3 cc	75,1 cc
ı nach Ab-des Kakao-mens . .	72,6 cc	72,8 cc	71,8 cc	72,5 cc	73,7 cc	74,3 cc
50 cc . .	0,3267 g	0,3242 g	0.3071 g	0,3134 g	0,2103 g	0.3070 g
Prozenten rockensub-	52,0623%	51,9639%	50,2600%	50,1979%	52,8071%	52,8176%

Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen.

(Erwiderung auf Dennstedt's Kritik.)

Von

Dr. Hugo Hermann.

Im ersten Heft des laufenden Jahrganges diese Zeitschrift (45. 26) hat Herr Dennstedt unter dem Titel »Vermeintliche Fehlerquellen bei der vereinfachten Elementaranalyse« eine Erwiderung auf meine jüngst erschienene Arbeit [1]) veröffentlicht.

Er beginnt seine Abhandlung damit, dass er mir Mangel an Gründlichkeit und Sorgfalt vorwirft und gelangt durch Ignorierung von Versuchsreihen Temperatur- und anderen Angaben zu dem Resultat, ich hätte übereilte Schlussfolgerungen gezogen. Ich schliesse aus dieser eigentümlichen Art der Kritik meiner Experimente, dass Herr Dennstedt glaubt, meine Arbeit sei unter der Devise »schnell und schlecht« entstanden. Hierzu mag wohl die etwas all zu knappe Darstellung beigetragen haben, die ich gewählt habe, weil ich es dem Leser nicht zumuten wollte, mich bei allen Versuchen zur Aufsuchung und Vermeidung der Fehlerquellen zu begleiten. Ich habe deshalb von den im Laufe zweier Jahre durchgeführten Experimenten nur ein Drittel veröffentlicht.

Was meine Literaturunkenntnis betrifft, so ist dieselbe nicht ganz so arg, wie Herr Dennstedt glauben machen will. Ich habe, mit Ausnahme der bedauerlicher Weise übersehenen Arbeit Emich's [2]), alle zitierten Abhandlungen recht wohl gekannt, abgesehen natürlich von jenen, die erst nach Abschluss meines Aufsatzes erschienen sind.[3])

Meine Versuche über die Extraktion des Bleisuperoxydes erscheinen in der Dennstedt'schen Kritik entstellt. Reines Bleisuperoxyd gibt mit verdünntem Alkohol eben so gut kolloidale Suspensionen wie Ultramarin [4]), roter Phosphor [5]) etc. mit reinem Wasser. Dass solche Pseudo-Lösungen durch die Filter gehen, ist allbekannt. Da durch dieses Verhalten meine Versuche gestört wurden, griff ich zu dem bewährten Mittel durch Elektrolytzusatz — bei mir Kaliumnitrat — klare Filtrate

1) Diese Zeitschrift 44, 686 (1905).

2) Monatshefte f. Chemie 13, 79 (1892).

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1905, S. 1562 und S. 1134.

4) Ebell, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 16, 2429 (1883).

5) Müller, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 37, 11 (1904).

erzielen. Herr Dennstedt scheint hier die Gründe für meine beitsweise nicht erkannt zu haben. Dem von ihm angegebenen »Kunstff« fehlt jede theoretische Berechtigung. Übrigens hätte er mir er die von Herrn Dennstedt ignorierte Tatsache der Zunahme des trakts mit der Zeit nicht hinweggeholfen.

Auf Seite 28 wendet sich Herr Dennstedt gegen meine Kontrolle r Stickoxydabsorption. Die Einwände: Man sei nie sicher ob icht das Bleisuperoxyd etwas Sauerstoff einbüsst, Bleinitrat lasse sich chwer trocken erhalten (siehe Beleganalyse in meiner Abhandlung), der gar, es sei vielleicht nicht ganz zersetzlich, selbst bei hoher Temperatur, und endlich es könnten Spuren von Stickoxydul entstehen, ind wohl ziemlich hinfällig gegenüber der willkürlichen Beeinflussung ler Resultate. (Vergleiche meine Arbeit Seite 690, die beiden letzten Tabellen). Wenn Begünstigung der Absorption den Fehler verkleinert, Behinderung ihn vergrössert, dann ist doch aller Voraussicht nach die Absorption am Fehler beteiligt.

Bezüglich meiner Schwefelbestimmungen beklagt sich Herr Dennstedt darüber, dass ich die im Rohr gebliebene Schwefelsäure nicht quantitativ bestimmt habe. Wie ich aus meinen Analysenprotokollen rsehe, fielen von 56 Schwefelbestimmungen im Pyrit nach der Verrennungsmethode 8 zu hoch aus. Diese Zahl wäre viel grösser, hätte ch nicht für eine Reihe von Versuchen das Rohr immer wieder frisch usgeglüht. Sind diese zu hohen Resultate kein objektiver und in wisser Hinsicht quantitativer Nachweis?

Wie bei den vorhergehenden zwei Punkten schweigt auch hier rr Dennstedt über die entscheidenden Versuche, nämlich die Zerzung von Baryumdithionat. Hier ist wohl ein Fehler durch wechnden Schwefelgehalt des Rückstandes vollkommen ausgeschlossen. Die tige Zunahme des gefundenen Schwefeltrioxydes in jeder Versuchshe ist aber der quantitative Nachweis für die Absorption der Schwefelre durch Glas, den Herr Dennstedt vermisst. Den Vorwurf, dass den Raum zwischen der Platinquarzschicht und den Absorptionsiffchen nicht hoch genug erhitzt habe, will ich, wie manches andere, er allzu flüchtigen Lektüre meiner Abhandlung zuschreiben. (Veriche meine Arbeit Seite 692 letzter Absatz und Seite 693 erster satz.)

Obwohl ich den Pyritverbrennungen mehr den Wert von Vorsuchen beimesse, möchte ich doch darauf hinweisen, dass die von

Dennstedt geforderte Analyse des Rückstandes bei Resultaten, wie ich sie erhielt, Arbeitsverschwendung gewesen wäre. Da bei den Versuchen stets der gleiche Pyrit zur Verwendung gelangte, und innerhalb jeder Versuchsreihe die Bedingungen möglichst gleich gehalten wurden, hätten sich wenigstens unter einander übereinstimmende Resultate ergeben müssen.

Auf die Besprechung meiner Chlor- und Brombestimmungen glaube ich am besten durch einige Zitate aus der Abhandlung von Zulkowsky und Lepèz[1]) zu erwidern. Es heisst dort Seite 543: »Zum Erhitzen des Verbrennungsrohres wird ein Erlenmeyer'scher (nicht Glaser-scher Ofen) verwendet«.

Seite 545 .... »so wird das Stück c c (wo der Platinquarz liegt) angeheizt und zum hellen Rotglühen gebracht. Seite 547 .. »Das Platin scheint nach allem das Chlor oder die Chlorwasserstoffsäure mit grosser Kraft zurück zu halten«.

Seite 555 .... »und ausserdem wird das Chlor oder die Salzsäure von dem Platin hartnäckig zurückgehalten, so dass die Verdrängung dieser Gase durch den Sauerstoff viel Zeit beansprucht und doch nicht auf Null beendet werden kann«.

Wenn Zulkowsky und Lepèz diese Beobachtung am hellrot glühenden Platin machen konnten, ist es dann nicht sehr wahrscheinlich, dass minder hoch erhitztes Platin alle oben angeführten Eigenschaften in erhöhtem Mafse zeigt? Ich bin, ebenso wie Herr Dennstedt, davon überzeugt, dass die Methode richtig ist, aber ich habe konstatiert, dass für sie der Dennstedt'sche Verbrennungsofen mit Gasheizung (mit dem elektrisch heizbaren habe ich nicht gearbeitet) nicht geeignet ist.

Ich glaube auf diese Weise, alle objektiv denkenden Fachgenossen von der Richtigkeit meiner Beobachtungen und der Ehrlichkeit meiner Arbeit überzeugt zu haben und keiner weiteren Verteidigung zu bedürfen.

Ich erkläre deshalb dass ich in dieser Polemik das Wort nicht mehr ergreifen werde.

Wien, im Februar 1906.

Laboratorium für chemische Technologie anorganischer Stoffe.

[1]) Monatshefte für Chemie **5** [1884].

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Literatur. Von den Neuerscheinungen auf literarischem Gebiet erregt vor allem Ramsay's Moderne Chemie[1]) unser lebhaftes Interesse. Der II. Teil, Systematische Chemie, der jetzt fertig vorliegt, bringt die Verbindungen der Elemente, geordnet in folgende sechs Klassen:

die Hydride,
die Halide,
die Oxyde und Sulfide (Selenide, Telluride),
die Phosphide (Arsenide, Antimonide),
die Boride, Karbide und Silizide,
die Legierungen.

Die Anordnung des Stoffes weicht somit von der herkömmlichen Einteilung erheblich ab.

Die kurze, klare Darstellung, die bei der guten Übersetzung voll zur Geltung kommt, erleichtert es auch demjenigen, welcher der neueren Chemie ferner steht, sich an Hand des Buches mit den jetzt herrschenden Anschauungen vertraut zu machen.

Der Name des Verfassers sichert dem Buche die weiteste Verbreitung. Dasselbe wird, ebenso wie Ostwald's einzigartige »Schule der Chemie«[2]) viel dazu beitragen, der modernen Chemie überall Eingang zu verschaffen.

Ein aktuelles Thema behandelt Johannes Brode in seiner Schrift »Über die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme«[3]). Er gibt ausser der theoretischen Erklärung der Stickstoffoxydation eine eingehende Besprechung der Literatur und eigene Versuche über die Hochspannungsflamme, sowie einen Ausblick

---

[1]) Halle a. S. 1906, Verlag von Wilhelm Knapp. In's Deutsche übertragen von Dr. Max Huth. Preis des I. Teiles 2 M., des II. Teiles 3 M.

[2]) Braunschweig 1904, Friedrich Vieweg u. Sohn.

[3]) Halle a. S. 1905, Wilhelm Knapp.

auf die Rentabilität des Nitrifikationsverfahrens. Bei dem grossen Interesse, das man heutzutage der Stickstoffoxydation entgegenbringt, wird die Schrift viele Leser finden

Ein umfangreiches Sammelwerk über die Chemie der Salze hat Alfred Ditte unter dem Titel »étude générale des sels«[1]) veröffentlicht.

Auf thermochemischer Grundlage aufgebaut berücksichtigt das Werk auch die neueren Arbeiten und greift auf viele in den verschiedensten Fachzeitschriften zerstreute Originalabhandlungen zurück. In erster Linie soll das Buch wohl als Nachschlagewerk dienen.

Lösungs- und Ionisierungsmittel. Die Zahl der gebräuchlichen Lösungs- und Ionisierungsmittel hat sich in dem Mafse vermehrt als neue Untersuchungen über den Wert und die Wirkungsweise der Lösungsmittel ausgeführt wurden. Genauere Kenntnis des Verhaltens fast sämtlicher Lösungsmittel verdanken wir P. Walden[2]), der seine Untersuchungen in einer Reihe ausführlicher Arbeiten niedergelegt hat. Die Ergebnisse dieser Studien will ich kurz hervorheben.

Qualitativ können Ionisierungsmittel als solche dadurch charakterisiert werden, dass sie stets auch bei sorgfältigster Reinigung eine »messbare Eigenleitfähigkeit« zeigen. Dies ist bedingt durch die eigene elektrolytische Dissoziation des Lösungsmittels. Von dem flüssigen Lösungsmittel zum geschmolzenen Elektrolyten besteht ein Übergang. Antimontrichlorid ist in reinem Zustand Elektrolyt, gehört zu den geschmolzenen Salzen. Es ist aber auch ein gutes Ionisierungsmittel für gelöste Salze und zeigt darin Ähnlichkeit mit Wasser und Ammoniak.

Walden hat sowohl anorganische wie organische Lösungsmittel in systematischer Weise untersucht und Leitfähigkeitsmessungen in grosser Zahl vorgenommen. Als Normalelektrolyt kam das Tetraäthylammoniumjodid in Anwendung.

»Sowohl gesättigte als auch ungesättigte, sowohl sauerstoffhaltige als auch sauerstofffreie Körper« können ionisierende Lösungsmittel sein. »Selbst homologe Elemente zu ein und derselben Gruppe des periodischen Systems gehörig und bei gleichem Verbindungstypus können sich ganz verschieden verhalten. Das Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel

[1]) Paris 1906, H. Dunod et E. Pinat 2 Bände.

[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **43**, 385; **46**, 103; **54**, 129. — Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 209; **29**, 371; **30**, 145. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 2862.

hängt nicht sowohl vom Zustande des Gesättigt- oder Ungesättigtseins ab, als vielmehr von der spezifischen Eigenart jedes Lösungsmittels. Ferner spielt die Natur des gelösten Stoffes bei der Ionisation eine Hauptrolle«.

»Der elektrolytischen Spaltung sind am ehesten die binären Salze unterworfen: in denselben Lösungsmitteln, in welchen die letzteren eine weitgehende Spaltung zeigen, sind Säuren undissoziiert. Ternäre und quaternäre Salze zeigen nur eine geringe Neigung zur elektrolytischen Spaltung und können in Lösungsmitteln, die binäre Salze stark dissoziieren, manchmal undissoziiert bleiben. Die Ionisierungstendenz eines Lösungsmittels ist, wie schon gesagt, daher sowohl von der spezifischen Natur desselben als auch vom Typus und der Natur des zu dissoziierenden Salzes abhängig«.

Von organischen Lösungsmitteln wurden die verschiedensten Klassen untersucht: Alkohole, Aldehyde, Säuren, Säureanhydride, Säurechloride, Ester etc. Es zeigte sich, dass Karboxyl-, Hydroxyl-, Keto- und Aldehydgruppen, das heisst Radikale, die Sauerstoff enthalten, auch ionisierend wirken, ebenso die Cyan-, die Rhodan-, sowie die Nitro- und die Sulfogruppe. Auch der Einfluss der Assoziation wurde studiert.

Die dissoziierende Kraft der Lösungsmittel steht nun in einem bestimmten Verhältnis zu den Dielektrizitätskonstanten. Man kann also den einen Wert aus dem anderen berechnen. Kennt man die Dielektrizitätskonstante, so lässt sich die dissoziierende Kraft berechnen und umgekehrt kann man aus dem Dissoziationsgrad die Dielektrizitätskonstante ermitteln.

Die elektrische Leitfähigkeit des Meerwassers hat nach Karsten's[1]) Vorschlag M. Knudsen[2]) zur Bestimmung des Salzgehaltes herangezogen. Neuerdings hat E. Ruppin[3]) Messungen der Leitfähigkeit des Meerwassers ausgeführt; untersucht wurden verschiedene Proben mit wechselndem Salzgehalt. Aus den erhaltenen Zahlen geht hervor, dass zwar die Bestimmung des Salzgehaltes durch Titration genauer ist, dass aber die Bestimmung der Leitfähigkeit unter Umständen geeignet ist, die aräometrische Bestimmung zu ersetzen. In der Arbeit finden sich

1) Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, herausgegeben von der Kommission zur Untersuchung der deutschen Meere. N. F. Bd. I, Heft 2.

2) Beretning fra Kommissionen for Videnskabelig Undersogelse af de danske Farvende Bd. II, Heft 3.

3) Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen. N. F. Bd. 9, S. 179.

die absoluten Werte für die Leitfähigkeit des Meerwassers: diese ist zum Beispiel bei 25 ° C. und einem Salzgehalt von 20,14 $^0/_{00}$ = 0,03248.

Der Einfluss von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms ist von J. Wade und H. Finnemore[1]) festgestellt worden.

Da aus Azeton dargestelltes Chloroform in der anästhesierenden Wirkung hinter den aus Alkohol hergestellten Präparaten zurückblieb, untersuchten die Verfasser beide Proben. Es ergab sich, dass das aus Alkohol hergestellte Chloroform etwa 0,05 $^0/_0$ Chloräthyl enthält, und dass dadurch der Siedepunkt des Chloroforms erniedrigt wird. Der Siedepunkt verschiedener Gemische von Chloroform, Alkohol und Wasser wurde ermittelt.

Die Natur einer Lösung von Jod in wässeriger Jodkaliumlösung ist schon des öfteren Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Jakowkin[2]) und später Dawson[3]) fanden, dass sich eine solche Lösung verhält, als ob sie die Verbindung KJ_3 enthielte. Dawson stellte in seinen theoretischen Erwägungen fest, dass die Ionisationskonstante von KJ und KJ_3 gleich seien. Bestätigt wird das durch die bei der Messung der relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der J'- und der J_3'-Ionen von C. H. Beagers und D. L. Chapman[4]) erhaltenen Resultate. Die Messung geschah durch die Vergleichung der mit demselben Strom zur Anode übergeführten Menge Jod in wässerigen Lösungen, die einerseits Jodkalium, andererseits Jod in Jodkalium enthielten, ferner durch Ermittelung der Leitfähigkeit der beiden Lösungen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Analyse des Aluminiums und seiner Legierungen. Im Anschluss an den früheren Bericht über die Bestimmung und die Trennung des Aluminiums[5]) berichte ich weiter über die Analyse des

---

[1]) Journal of the chemical Society **85**, 938; durch Zeitschrift f. physikal. Chemie **52**, 111.

[2]) Journal of the chemical Society **18**, 539.

[3]) Ebenda **87**, 633.

[4]) Ebenda **85**, 1305.

[5]) Diese Zeitschrift **44**, 710 u. 769 (1905).

metallischen Aluminiums und der Aluminiumlegierungen. Die Arbeiten, welche diesen Gegenstand behandeln, liegen zwar schon weiter zurück, haben aber bisher an dieser Stelle noch keine Besprechung gefunden.

Die bei der Analyse des Aluminiums in Betracht kommenden Verunreinigungen sind hauptsächlich Silizium, Eisen und Kupfer; ausserdem können in geringerer Menge oder in Spuren vorhanden sein: Kohlenstoff, Natrium, Kalzium, Blei, Titan, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Schwefel.

F. Regelsberger[1]) hat zur Analyse des Aluminiums die folgende technische Methode vorgeschlagen. 2—4 *g* Aluminiumschnitzel werden in einer geräumigen Platinschale bei aufgelegtem Platindeckel mit der 6-fachen Menge reinem Ätzkali und etwa 50 *cc* warmem Wasser behandelt. Nach beendeter Lösung neutralisiert man mit Salzsäure und bestimmt die Kieselsäure in üblicher Weise.

Das Aluminium zum Zwecke der Siliziumbestimmung in Salzsäure zu lösen, ist unzulässig, da sich hierbei nach F. Sibbers[2]) Siliziumwasserstoff entwickelt. Die Bildung des letzteren lässt sich jedoch verhindern, wenn man ein oxydierendes Lösungsmittel anwendet.

Regelsberger empfiehlt daher auch das nachstehende Verfahren. Man übergiesst 4 *g* Aluminium nach und nach mit 80 *cc* starkem Königswasser und kocht die erhaltene Lösung mit 30 *cc* konzentrierter Schwefelsäure ein, worauf man vorsichtig mit 150—200 *cc* Wasser versetzt und filtriert. Der gut ausgewaschene Rückstand wird geglüht, gewogen und die vorhandene Kieselsäure durch Abrauchen mit Flusssäure und nochmaliges Glühen und Wägen bestimmt. Zeigt der verbleibende Rückstand nicht die rein rote Farbe des Eisenoxyds, so enthält derselbe graphitisches Silizium, das durch Erhitzen mit einem Gemenge von Flusssäure und etwas konzentrierter Salpetersäure oxydiert und verflüchtigt und durch abermaliges Glühen und Wägen bestimmt wird.

Zur Bestimmung des Eisens löst man 3 *g* Aluminium in 50 *cc* 40-prozentiger Kalilauge, versetzt mit 200 *cc* verdünnter Schwefelsäure von 1,16 spezifischem Gewicht, kocht bis zur Klärung und titriert das Eisen nach dem Abkühlen mit Permanganatlösung.

Zum Zwecke der Aluminiumbestimmung werden 2 *g* Aluminium in nicht zu konzentrierter Kalilauge gelöst und von der auf 200 *cc*

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 360, 442 und 473.

2) Pharm. Zeitung 42, 622.

gebrachten Lösung 50 *cc* durch Kochen mit 20 *g* Ammonnitrat gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen. In einem Teil des fein gepulverten Niederschlags wird sodann etwa beigemengtes Alkali durch Auskochen mit Wasser entfernt und in einem anderen Teil durch Aufschliessen mit Kaliumbisulfat die mit gefällte Kieselsäure bestimmt und in Abzug gebracht.

A. E. Hunt. G. H. Clapp und J. O. Handy[1]) lösen zur Bestimmung des Gesamt-Siliziums 1 *g* der Metallspäne in 15 *cc* Salpetersäure. von 1,2 spezifischem Gewicht, und 2 *cc* konzentrierter Salzsäure, indem sie gegen Ende der Operation nochmals 2 *cc* Salzsäure zugeben, verdampfen mit 20 *cc* konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten reichlicher Schwefelsäuredämpfe und kochen nach dem Erkalten mit Wasser und Salzsäure auf. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser, heisser 30-prozentiger Salzsäure und wieder mit Wasser aus, schmilzt mit 3 *g* Natriumkarbonat und scheidet die Kieselsäure aus der Lösung der Schmelze wie zuvor ab.

Die Verfasser haben die Eigenschaften des im Aluminium enthaltenen graphitischen Siliziums festgestellt und gefunden, dass dasselbe beim Glühen an der Luft zwar langsam, aber doch sehr merklich oxydiert wird, so dass diejenigen Methoden als fehlerhaft zu bezeichnen sind, welche die Unveränderlichkeit des Siliziums beim Glühen voraussetzen. Ebenso findet eine teilweise Oxydation des Siliziums beim Erhitzen mit 40-prozentiger Kalilauge statt, während es beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten oder Nitraten rasch oxydiert wird. Zur Trennung des Siliziums und der Kieselsäure halten es die Verfasser für am besten, das Gemenge von Silizium und Kieselsäure in einem Gooch'schen Tiegel auf einem nach besonderer Vorschrift hergestellten Filter von Platinschwamm zu sammeln und bei 80 ° C. getrocknet zu wägen. Durch Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure wird alsdann die Kieselsäure gelöst, das zurückbleibende Silizium mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 80 ° C. getrocknet und gewogen.

Nach einer späteren Mitteilung löst J. O. Handy[2]) bei der Bestimmung des Gesamtsiliziums 1 *g* des zerkleinerten Metalls in 30 *cc* einer Mischung von 100 *cc* Salpetersäure von 1,42 spezifischem Gewicht, 300 *cc* Salzsäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 600 *cc* 25-prozent-

[1]) Journal of analytical and appl. Chemistry 6, 24.
[2]) The Journ. of the American Chemical Society 18, 766.

iger Schwefelsäure. Man verdampft alsdann, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser und Schwefelsäure auf und verfährt weiter wie oben. Zur Bestimmung des graphitischen Siliziums übergiesst man 1 *g* Metall mit 30 *cc* 33-prozentiger Salzsäure in einer Platinschale, fügt 2 *cc* Flusssäure hinzu und filtriert durch ein Filter, das sich in einem paraffinierten Trichter befindet. Den Rückstand schmilzt man mit Soda, scheidet aus der Schmelzlösung die Kieselsäure ab und berechnet die gewogene Kieselsäure auf Silizium.

Hunt, Clapp und Handy bewirken die Bestimmung des Eisens und Kupfers, indem sie 1 *g* Aluminium in 40 *cc* verdünnter Salzsäure (1 : 2) lösen und nach dem Verdünnen auf 250 *cc* mit Schwefelwasserstoff behandeln. In dem entstehenden Niederschlag kann das Kupfer nach bekannten Methoden bestimmt werden, während das Eisen in dem auf etwa 50 *cc* eingekochten Filtrat nach erfolgter Reduktion mit Kaliumbichromatlösung titriert wird.

Nach den späteren Angaben bringt Handy das Aluminium wie bei der Bestimmung des Gesamtsiliziums in Lösung, gibt möglichst genau in die Mitte der schwefelsauren Lösung 1 *g* eisen- und kupferfreies Zinkpulver und erwärmt auf 60—70 ° C., bis das Zink gelöst ist. Hierbei wird das Eisen reduziert und das Kupfer gefällt. Man filtriert und bestimmt in dem abgekühlten Filtrate das Eisen durch Titration mit Permanganat, während man das auf dem Filter befindliche Kupfer in Salpetersäure löst und in der mit Natriumkarbonat übersättigten Lösung titrimetrisch mit Cyankaliumlösung bestimmt.

Bei der Bestimmung des Aluminiums verfahren die Verfasser in folgender Weise. Die unter Anwendung von 1 *g* Substanz erhaltene salzsaure Lösung wird nach Abscheidung des Siliziums und des Kupfers vom Schwefelwasserstoff befreit und auf 250 *cc* gebracht. 50 *cc* dieser Lösung werden mit Ammoniak nahezu neutralisiert, mit 5 *cc* einer gesättigten Lösung von Ammoniumphosphat versetzt und nach Zufügen von 10 *cc* einer gesättigten Natriumhyposulfitlösung bis zur Entfernung der schwefligen Säure gekocht. Der abfiltrierte und mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, unter Zufügen von etwas Ammoniumphosphat nochmals mit einem geringen Überschuss von Ammoniak kochend gefällt und als Aluminiumphosphat gewogen. Handy scheidet das Aluminium aus 50 *cc* der wie vorstehend erhaltenen Lösung durch Fällen mit Ammoniak in bekannter Weise ab.

Balland[1]) hat ein abgekürztes Verfahren zur Analyse von Aluminiumgeräten vorgeschlagen. Nach dessen Angaben enthält der Rückstand, welcher sich beim Lösen des Aluminiums in verdünnter Salzsäure ergibt, das gesamte Silizium, das Kupfer und den Kohlenstoff.

Ebenso soll bei dem Auflösen der Aluminiumkupferlegierungen in Salzsäure das gesamte Kupfer ungelöst bleiben, und der bei der Behandlung mit Salzsäure und etwas Salpetersäure verbleibende Rückstand nur aus Silizium und Kohlenstoff bestehen.

Diese Angaben sind jedoch sowohl von H. Moissan[2]), als auch von E. Defacqz[3]) als unzutreffend bezeichnet worden.

H. Moissan[4]) empfiehlt das folgende Verfahren. Zunächst ist eine qualitative Analyse des Aluminiums auszuführen, und sind hierbei Kupfer, Silizium, Eisen, Kohlenstoff, Stickstoff, Titan und Schwefel zu berücksichtigen. Zur Bestimmung des Siliziums löst man 3 *g* Aluminium in verdünnter Salzsäure (1 : 10), schmilzt den ungelöst bleibenden Rückstand mit etwas Natriumkarbonat und bringt die salzsaure Lösung der Schmelze zur Hauptlösung. Hierauf verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockne und erhitzt den mit einem Pistill zerriebenen Rückstand etwa 12 Stunden in einem Trockenkasten auf 125° C., bis ein über den Rückstand gehaltener, mit verdünntem Ammoniak befeuchteter Glasstab keine weissen Dämpfe mehr gibt. Man nimmt mit Wasser und möglichst wenig Salzsäure auf, erhitzt zum Kochen und bestimmt die ungelöst bleibende Kieselsäure in üblicher Weise.

Die erhaltene salzsaure Lösung wird alsdann zur Bestimmung des Aluminiums und des Eisens benutzt. Man neutralisiert einen Teil der Lösung, entsprechend 0,15 *g* Aluminium, in der Kälte mit Ammoniak, fällt mit frisch bereitetem Schwefelammonium, filtriert nach einstündigem Digerieren, glüht und wägt, wobei sich die Summe von Tonerde und Eisenoxyd ergibt. In einem zweiten Teil der Lösung, entsprechend 1,5 *g* Aluminium, bestimmt man das Eisenoxyd, indem man die Trennung desselben vom Aluminium durch wiederholte Fällung mit überschüssiger, kieselsäurefreier Kalilauge bewirkt, den erhaltenen Niederschlag in Salzsäure löst und nochmals mit Ammoniak abscheidet.

---

1) Comptes rendus **124**, 1313.
2) Comptes rendus **125**, 276.
3) Comptes rendus **125**, 1174.
4) Bull. de la soc. chim. de Paris [3. sér.] **17**, 4.

Vorhandenes Kupfer wird durch Fällung mit Schwefelwasserstoff geschieden und in Legierungen, welche bis 6 % Kupfer enthalten, rekt in der salpetersauren Lösung auf elektrolytischem Wege bestimmt.

Bei der Bestimmung des Natriums werden nach Moissan 5 *g* luminium in verdünnter Salpetersäure (1 : 1) unter gelindem Errmen gelöst. Man verdampft zur Trockne und erhitzt, bis die Entieklung der nitrosen Dämpfe beendet ist, ohne jedoch den Schmelzmkt des Natriumnitrats zu erreichen. Hierauf behandelt man mit chendem Wasser, filtriert, wäscht aus, verdampft unter Zufügen einiger opfen Salpetersäure nochmals zur Trockne und nimmt mit kochendem asser auf. Nachdem man diese Operation dreimal wiederholt und lesmal eine neue Menge Aluminium entfernt hat, verdampft man die m Aluminium befreite Lösung in einer Porzellanschale mit etwas lzsäure zur Trockne und erhitzt auf 300° C. In dem erhaltenen lornatrium wird das Chlor als Chlorsilber bestimmt und aus dem wicht des letzteren das in dem Aluminium vorhandene Natrium rechnet.

Handy löst zum Zwecke der Natriumbestimmung 1 *g* Aluminium Salpetersäure von 1,3 spezifischem Gewicht und einigen Tropfen zsäure, erhitzt bis zur völligen Entfernung des Chlors, dampft in er Platinschale zur Trockne und glüht bis zum Auftreten von Salpeterredämpfen. Der Rückstand wird zerrieben, mit 1 *g* Chlorammonium l 8 *g* Kalziumkarbonat vermischt und in einem grossen bedeckten tintiegel erst gelinde, dann $^3/_4$ Stunden lang heftig geglüht. Die der Behandlung mit Wasser sich ergebende Lösung wird durch moniumkarbonat vom Kalzium befreit, mit Salzsäure verdampft und nach dem Verjagen der Ammonsalze verbleibende Rückstand als ornatrium gewogen.

Zum Nachweis des Natriums im Aluminium benutzte D. Vitali[1]) folgende Reaktion. Lässt man Aluminium auf Quecksilbercyanid Gegenwart von Wasser einwirken, so bildet sich unter Entbindung ı Wasserstoff Aluminiumhydroxyd, Blausäure und Quecksilber. Wird dabei sich bildende Rückstand mit Wasser gut ausgewaschen, so gt das letztere bei vorhandenem Natrium mit Phenolphtaleïn alkalische aktion, und der Rückstand färbt sich bei der Behandlung mit Salzıre blau durch Berlinerblau.

---

[1]) Boll. Chim. Farm. **36**, 65; Chem. Zentralbl. **68**, I, 444.

Da nämlich nach den Versuchen des Verfassers Blausäure m frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd kein Cyanid bildet, muss vo handenes Alkali das Cyanid gebildet haben, das sich mit dem a Verunreinigung vorhandenen Eisen zu Ferrocyannatrium umsetz Das Ferrocyannatrium reagiert alsdann mit dem Aluminiumhydroxy unter Bildung von Natriumhydroxyd und Ferrocyanaluminium. D erstere gibt sich durch die alkalische Reaktion des Waschwassers z erkennen, während das letztere mit Salzsäure Ferrocyanwasserstoff bilde der durch eigne Zersetzung in Berlinerblau übergeht.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs zerreibt man nach Moissa 2 *g* Aluminiumspäne in einem Mörser mit 10—15 *g* Quecksilberchlori und einer kleinen Menge Wasser. Man verdampft in einer Schale a dem Wasserbade, bringt den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, d man in einem Strome von reinem Wasserstoffgas erhitzt. Der zurüc bleibende Kohlenstoff wird schliesslich im Sauerstoffstrom verbrannt.

Das gleiche Verfahren ist auch von Handy empfohlen worde während Regelsberger die direkte Verbrennung des Aluminiu mit Chromsäure und Schwefelsäure vorgeschlagen hat.

Ein Gehalt an Stickstoff lässt sich nach Moissan[1]) dadur nachweisen, dass man eine grössere Menge des Aluminiums in rei 10-prozentiger Kalilauge löst und den sich entwickelnden Wasserstoff Nesslersches Reagens einleitet. Bei der quantitativen Bestimmung v fährt man in der Weise, dass man das Destillat in schwach salzsaur Wasser auffängt und das Ammoniak auf kolorimetrischem W bestimmt.

Schwefel, Phosphor und Arsen werden nach M. Jean[2]) bestim indem man 10 *g* des Metalls in sehr verdünnter Salzsäure löst und d sich entwickelnden Wasserstoff in Bromwasser einleitet. In der ei Hälfte der Flüssigkeit bestimmt man sodann die gebildete Schwefelsäu während man in der zweiten Hälfte das Arsen mit Schwefelwassers fällt und im Filtrate die Phosphorsäure mit Molybdänlösung abscheid

Der Gehalt des Aluminiumpulvers an metallischem Aluminium lä sich nach E. Kohn-Abrest[3]) entweder dadurch bestimmen, dass m den bei der Einwirkung von Salzsäure sich entwickelnden Wasserst über rotglühendes Kupferoxyd leitet und als Wasser zur Wägung brin

---

1) Compt. rend. **119**, 14.

2) Campredon. Guide pratique du chimiste métallurgiste.

3) Bull. de la soc. chim. de Paris [3 sér.] **31**, 232.

ler auch durch Bestimmung des bei der Einwirkung des Aluminiums af Ferrisulfatlösung sich bildenden Ferrosulfats. Bei dem letzten Verahren bringt man zu 0,5 *g* Aluminiumpulver in einem Kolben 20 *g* 'errisulfat und 50 *cc* Wasser und lässt unter Durchleiten von Kohlenaure eine Stunde auf dem Wasserbade stehen. Man kühlt rasch ab, ibt 20 *cc* konzentrierte Schwefelsäure hinzu, bringt schnell auf 250 *cc* nd titriert einen aliquoten Teil der Lösung mit Permanganat. In dem o ermittelten Aluminiumgehalt ist vorhandenes Eisen einbegriffen. Wie er Verfasser nachgewiesen hat, enthält das Aluminiumpulver erhebliche lengen von Sauerstoff.

In ähnlicher Weise, wie bei dem erstgenannten Verfahren, suchte chon G. Klemp[1]), den Aluminiumgehalt des Aluminiums aus dem lurch Einwirkung von Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoff abzueiten. Diese Methode ist jedoch von Regelsberger[2]) als ungenau ezeichnet worden, weil auch das Silizium mit Kalilauge Wasserstoff ntwickelt.

Bei der Analyse des Ferroaluminiums wendet Regelsberger ur Bestimmung des Aluminiums die folgende Methode an. Man löst i *g* Ferroaluminium in verdünnter Schwefelsäure, verdampft bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, nimmt mit Wasser auf, filtriert und bringt auf 300 *cc*. 100 *cc* dieser Lösung werden mit Bisulfit oder Eisendraht reduziert[3]), mit Sodalösung fast neutralisiert und in eine kochende Mischung von 50 *cc* reiner Kalilauge (10 *g* KOH) und 40 *cc* einer Cyankaliumlösung (8 *g* KCy)[4]) eingegossen. Alsdann füllt man u 500 *cc* auf, filtriert und scheidet in 300 *cc* des Filtrats das Aluninium durch Kochen mit Ammonnitrat ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und nach sorgfältigem Auswaschen geglüht und gewogen. Um len Glührückstand auf einen etwaigen Alkaligehalt zu prüfen, kocht nan denselben mit verdünnter Salpetersäure aus, versetzt mit einer gerade genügenden Menge Ammoniak, filtriert und bringt den gereinigten Rückstand nochmals zur Wägung. Sollte der Niederschlag eisenhaltig ein, so ist der fein gepulverte Niederschlag mit Salzsäure zu kochen, as Eisen titrimetrisch mit Zinnchlorür zu bestimmen und in Abzug zu ringen.

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1889, S. 710.
2) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891, S. 20.
3) E. Donath zieht als Reduktionsmittel Natriumthiosulfat vor.
4) Bei der Reduktion mit Eisen entsprechend mehr.

Das Silizium ist in dem Rückstande enthalten, der sich beim Filtrieren der Sulfatlösung ergibt, und kann durch Umschmelzen mit Kaliumnatriumkarbonat oder auch durch Auskochen des noch feuchten Rückstandes mit Kali- oder Natronlauge in üblicher Weise bestimmt werden.

Zur Bestimmung der sonstigen Bestandteile des Ferroaluminiums lassen sich im wesentlichen die bei der Analyse des Eisens gebräuchlichen Verfahren benutzen.

Eine schnell ausführbare Methode zur Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium ist von H. v. Jüptner[1]) beschrieben worden. Nach demselben werden 0,5 *g* in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, mit Schwefelsäure wieder aufgenommen, verdünnt und nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure auf 1 *l* gebracht. Man bestimmt nun in 100 *cc* die Summe von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure, indem man die oxydierte Lösung mit Ammoniak fällt und die Fällung zur Entfernung des Mangans noch dreimal wiederholt. In weiteren 100 *cc* der Lösung wird das Eisen nach der Reduktion mit Zink titrimetrisch bestimmt, und die Phosphorsäure in 300 *cc* nach der Molybdänmethode ermittelt, so dass sich das Aluminium aus der Differenz berechnen lässt.

Die Bestimmung des Aluminiums wird sich vorteilhaft auch nach der Äthertrennungsmethode von Rothe bewirken lassen.

Legierungen des Aluminiums mit Kupfer sind unter dem Namen Aluminiumbronze und Aluminiummessing bekannt. Die Aluminiumbronze enthält 5—12 $^0/_0$ Aluminium, das Aluminiummessing bis 3,5 $^0/_0$ Aluminium neben einem grösseren Gehalt an Zink. Beiden Legierungen wird mitunter Silizium und Mangan absichtlich zugesetzt. Bei der Analyse des Kupfer-Aluminiums löst man nach Regelsberger 3—5 *g* in Königswasser, das man nach und nach zugibt, verdampft, nimmt direkt oder auch nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure mit Salzsäure auf und filtriert. In dem Rückstand wird das Silizium durch Umschmelzen mit Kaliumnatriumkarbonat bestimmt und die sich ergebende Schmelzlösung mit der Hauptlösung vereinigt. In einem aliquoten Teil der Lösung entfernt man das Kupfer durch Fällung mit Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat, zerstört das Fällungsmittel und trennt Eisen und Aluminium durch Eingiessen der oxydierten Lösung in

[1]) Österreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen **41**, 110.

und Wägen ergibt sich die Kieselsäure. Der Rückstand wird mit 1 *g* Soda geschmolzen, die Schmelze in Wasser und Schwefelsäure gelöst und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen verdampft. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt, wobei sich das Gewicht der Wolframsäure und der aus dem Silizium entstandenen Kieselsäure ergibt. Zur Entfernung und Bestimmung der letzteren ist der Niederschlag wie zuvor mit Flusssäure und Schwefelsäure zu behandeln. Vereinfacht wird dieses Verfahren, wenn man die erst abgeschiedene unreine Wolframsäure direkt mit Natriumkarbonat schmilzt und weiter wie oben verfährt.

Bei der Bestimmung des Zinks im Aluminium-Zink kann man im wesentlichen wie oben bei der Analyse des Aluminiummessings verfahren, indem man zunächst Aluminium und Eisen durch Fällung mit Natrium- oder Ammoniumazetat abscheidet. Das gleiche Verfahren empfiehlt sich auch bei der Bestimmung des Magnesiums im Aluminium-Magnesium.

Nach Hunt, Clapp und Handy löst man zur Bestimmung des Chroms im Chrom-Aluminium 2 *g* in einer Porzellanschale in 50 *cc* 10-prozentiger Kalilauge, kocht auf und filtriert. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand enthält neben Chrom etwas Kieselsäure, Silizium, Eisen, Aluminium und eventuell Titan. Das Filter wird in einem Porzellantiegel eingeäschert, der Rückstand in einem Platintiegel mit 1 *cc* konzentrierter Schwefelsäure und 5 *cc* Flusssäure abgeraucht und mit 4 *g* Kaliumbisulfat anfangs bei niederer, dann bei höherer Temperatur und zuletzt über dem Gebläse erhitzt, bis die freie Säure nahezu vollständig ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten gibt man Natriumkarbonat und etwas Salpeter hinzu und erhitzt zum Schmelzen. Man behandelt mit heissem Wasser, filtriert und kocht das Filtrat zur Abscheidung der noch vorhandenen Tonerde und Kieselsäure mit Chlorammonium. In der nach dem Abfiltrieren des Niederschlags erhaltenen Lösung wird sodann die Chromsäure reduziert und das Chrom durch wiederholte Fällung mit Ammoniak abgeschieden.

Handy löst 1 *g* Chrom-Aluminium in konzentrierter Salzsäure, verdampft mit 50 *cc* konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Dämpfe, verdünnt nach dem Erkalten mit 60 *cc* Wasser und erhitzt zum Kochen. Nachdem sich das Aluminiumsulfat gelöst hat, gibt man gepulvertes Kaliumpermanganat bis zur bleibenden schwachen

diese Trennung nicht einwandfrei ist, da sich bei Anwendung ve schiedener Lösungsmittel abweichende Resultate ergeben, und d graphitische Silizium beim Glühen an der Luft allmählich in Kies säure übergeht.

O. Handy verfährt bei der Analyse der Aluminiumlegierungen folgender Weise. Die Legierungen mit Kupfer, welche 3—30 % Kupf enthalten, behandelt man unter Anwendung von 0.5—1 *g* Substanz einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 15 *cc* 33-prozentiger Natronlaug verdünnt nach beendeter Lösung mit 15 *cc* heissem Wasser, filtriert u wäscht mit siedendem Wasser aus. Den auf dem Filter verbleibend Rückstand löst man in Salpetersäure und bestimmt das Kupfer auf tit metrischem Wege nach der Cyankaliummethode.

Von Aluminium-Nickel, mit etwa 3 % Nickel, löst man 1 Substanz wie bei dem Kupfer-Aluminium in Natronlauge, verdünnt a 50 *cc*, filtriert und wäscht aus. Man kocht den Rückstand mit 3—5 Salpetersäure unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und bringt d Lösung auf 250 *cc*. In 100 *cc* dieser Lösung fällt man nach d Neutralisieren mit Ammoniak und darauf folgendem Zusatz von 2 Salzsäure das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird na Entfernung des Schwefelwasserstoffs oxydiert und mit Ammoniak gefä Der abfiltrierte Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, in einer V dünnung von 150 *cc* wiederum mit Ammoniak gefällt und als Eisenox gewogen. In weiteren 100 *cc* der Lösung scheidet man durch Fäll mit Natronlauge Kupfer, Eisen und Nickel als Oxyde zusammen und findet somit das vorhandene Nickel aus der Differenz.

Vorteilhafter wird es sein, bei Legierungen des Aluminiums Kupfer und Nickel die beiden Metalle in bekannter Weise auf elektr lytischem Wege zu bestimmen.

Die Bestimmung des Mangans im Aluminium-Mangan erfolg am besten nach der Titrationsmethode von Hampe oder auch nac Volhard.

Bei der Bestimmung des Wolframs im Aluminium-Wolfram behandelt man 1 *g* der Legierung mit 33-prozentiger Salzsäure und bring nach Zusatz von starker Salpetersäure zur Trockne. Den Rückstand nimm man mit 30 *cc* starker Salzsäure auf, verdünnt auf 90 *cc* und läs 2 Stunden kochen. Man filtriert den aus Wolframsäure, Kieselsäu und Silizium bestehenden Niederschlag ab, glüht und wägt. Dur Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure und abermaliges Glüh

und Wägen ergibt sich die Kieselsäure. Der Rückstand wird mit 1 *g* Soda geschmolzen, die Schmelze in Wasser und Schwefelsäure gelöst und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen verdampft. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt, wobei sich das Gewicht der Wolframsäure und der aus dem Silizium entstandenen Kieselsäure ergibt. Zur Entfernung und Bestimmung der letzteren ist der Niederschlag wie zuvor mit Flusssäure und Schwefelsäure zu behandeln. Vereinfacht wird dieses Verfahren, wenn man die erst abgeschiedene unreine Wolframsäure direkt mit Natriumkarbonat schmilzt und weiter wie oben verfährt.

Bei der Bestimmung des Zinks im Aluminium-Zink kann man im wesentlichen wie oben bei der Analyse des Aluminiummessings verfahren, indem man zunächst Aluminium und Eisen durch Fällung mit Natrium- oder Ammoniumazetat abscheidet. Das gleiche Verfahren empfiehlt sich auch bei der Bestimmung des Magnesiums im Aluminium-Magnesium.

Nach Hunt, Clapp und Handy löst man zur Bestimmung des Chroms im Chrom-Aluminium 2 *g* in einer Porzellanschale in 50 *cc* 10-prozentiger Kalilauge, kocht auf und filtriert. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand enthält neben Chrom etwas Kieselsäure. Silizium, Eisen, Aluminium und eventuell Titan. Das Filter wird in einem Porzellantiegel eingeäschert, der Rückstand in einem Platintiegel mit 1 *cc* konzentrierter Schwefelsäure und 5 *cc* Flusssäure abgeraucht und mit 4 *g* Kaliumbisulfat anfangs bei niederer, dann bei höherer Temperatur und zuletzt über dem Gebläse erhitzt, bis die freie Säure nahezu vollständig ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten gibt man Natriumkarbonat und etwas Salpeter hinzu und erhitzt zum Schmelzen. Man behandelt mit heissem Wasser, filtriert und kocht das Filtrat zur Abscheidung der noch vorhandenen Tonerde und Kieselsäure mit Chlorammonium. In der nach dem Abfiltrieren des Niederschlags erhaltenen Lösung wird sodann die Chromsäure reduziert und das Chrom durch wiederholte Fällung mit Ammoniak abgeschieden.

Handy löst 1 *g* Chrom-Aluminium in konzentrierter Salzsäure, verdampft mit 50 *cc* konzentrierter Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Dämpfe, verdünnt nach dem Erkalten mit 60 *cc* Wasser und erhitzt zum Kochen. Nachdem sich das Aluminiumsulfat gelöst hat, setzt man gepulvertes Kaliumpermanganat bis zur bleibenden schwachen

Rotfärbung hinzu, kocht zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats, filtriert durch Asbest und bestimmt die Chromsäure titrimetrisch.

Bei der Bestimmung des Titans im Titan-Aluminium löst man 2 *g* der Legierung wie bei der Bestimmung des Chroms in 10-prozentiger Kalilauge, verdünnt auf 125 *cc*, kocht auf und filtriert möglichst schnell. Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in einem Porzellantiegel eingeäschert, fein gerieben und in einem Platintiegel mit 6 *g* Kaliumbisulfat geschmolzen, wobei man aufangs gelinde, nach und nach stärker erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man noch 2 *g* Kaliumbisulfat hinzu und bringt nochmals zum Schmelzen, ohne jedoch zu viel freie Schwefelsäure zu verjagen. Die ausgegossene Schmelze wird mit 150 *cc* Wasser unter häufigem Umrühren auf 40° C erwärmt, die Lösung filtriert, das Filter verbrannt und die Asche mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt. Verbleibt hierbei ein Rückstand, so muss derselbe nochmals mit Kaliumbisulfat geschmolzen werden. Das Filtrat, welches alle Titansäure neben Eisenoxyd enthält, wird mit Ammoniak bis zur Bildung eines geringen Niederschlages versetzt und der letztere durch verdünnte Schwefelsäure eben wieder gelöst. Alsdann gibt man noch 4 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, verdünnt auf 250 *cc*, sättigt die Lösung mit schwefliger Säure und erhitzt eine Stunde lang unter zeitweisem Zufügen von schwefliger Säure zum Kochen. Die abgeschiedene Titansäure wird auf einem doppelten Filter gesammelt, geglüht und gewogen.

Handy behandelt in seiner Arbeit neben der Analyse des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen auch die Analyse aller bei der Aluminiumfabrikation Verwendung findenden Rohmaterialien und Hilfsstoffe.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ein Nachweis von Harzölen in Mineralölen, den G. Halphen[1]) angibt, beruht darauf, dass Harzöl mit einer Brom und Phenol enthaltenden Lösung eine intensive violette und blaue Färbung gibt, während Mineralöle nur braune Färbungen mit schwacher violetter Fluorescenz

1) Journ. Pharm. Chim **16**, 478; durch Journ. of the soc. of Chem. Ind. **21**, 1474.

Auf ähnliche Weise verfährt man zur Bestimmung der Ameisensäure. Man gibt in die Stöpselflasche ein bestimmtes Volum Bromlauge, verdünnt auf zirka 100 *cc* und setzt die Ameisensäure in einer solchen Menge zu, dass etwa die Hälfte der Bromlauge im Überschuss verbleibt. Aus einer Pipette lässt man hierauf so lange verdünnte Salzsäure zutropfen, bis die an der Einfallstelle auftretende Gelbfärbung eben bestehen bleibt. Nach etwa $^1/_2$stündigem Stehen im Dunkeln gibt man etwa 1 *g* Jodkalium und 10—20 *cc* verdünnte Salzsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zurück.

Aus der Gleichung

$$HCOOH + NaOBr = H_2O + CO_2 + NaBr$$

berechnet sich: 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung = 0,0023 *g* Ameisensäure.

Durch Kombination der jodometrischen mit einer azidimetrischen Bestimmung lässt sich in Gemischen von freier Ameisensäure mit Formiaten das Verhältnis beider Komponenten ermitteln.

Eine Bestimmung von Phenolen in Arzneien führt E. Barral[1]) auf folgende Weise aus:

Eine ungefähr 0,2—0,3 *g* Phenole enthaltende Menge wird in einem Destillationskolben mit 75 *cc* Wasser und 2—3 *cc* Salzsäure übergossen. Man verbindet mit einem Kühler und destilliert 40—50 *cc* ab; dieselbe Menge Wasser wird zu dem Kolbenrückstand zugesetzt und die Destillaton wiederholt. Dieses Destillat enthält im allgemeinen die letzten Spuren der Phenole. Zur Vorsicht wird jedoch eine dritte Destillation ausgeführt und das Destillat mit Bromwasser geprüft, wobei eine Ausscheidung von Bromphenol nicht erfolgen darf.

Phenole von höherem Molekulargewicht scheiden sich häufig in fester Form im Kühler oder in der Vorlage ab. Man sammelt diese auf einem gewogenen Filter, trocknet über Schwefelsäure und wägt.

In den gesamten Filtraten der einzelnen Destillate werden alsdann die löslichen Phenole durch überschüssiges Bromwasser als Bromphenole gefällt. Man lässt 24 Stunden stehen, filtriert, wäscht aus, trocknet über Schwefelsäure und wägt. Man bestimmt alsdann den Bromgehalt in diesen Bromphenolen auf gewöhnliche Weise als Silberbromid.

Bezeichnet man die Bromphenole als P_B, die löslichen Phenole als P_S und das Brom als B, so wird das Gewicht der löslichen Phenole ausgedrückt durch die Gleichung

$$P_S = P_B - B + {}^1/_{80}\,B = P_B - {}^{79}/_{80}\,B.$$

[1]) Journ. Pharm. Chim. **17**, 98; durch Journ. of the soc. of Chem. Ind. **22**, 322.

Der Gesamt-Phenolgehalt ist gleich der Summe der löslichen und der unlöslichen Phenole.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Tannins hat P. Feldmann[1]) ausgearbeitet. Er modifizierte die Neubauer-Löwenthal-sche Methode, indem er statt des Kaliumpermanganats eine eingestellte Chlorkalklösung verwendet. Da letztere auf Alkohol, Glyzerin und andere organische Körper nicht einwirkt, so ist das Verfahren hauptsächlich zur Bestimmmung des Tannins im Wein anwendbar und macht eine vorherige Destillation desselben unnötig.

Zur Darstellung der Chlorkalklösung behandelt man 12,5 *g* Chlorkalk mit Wasser und verdünnt auf 1000 *cc*. 10 *cc* Wein werden mit Wasser auf 190 *cc* verdünnt, 2 *cc* einer 0,5-prozentigen Indigolösung und 2 *cc* einer 20-prozentigen Schwefelsäure hinzufügt und das Gemisch mit der Chlorkalklösung titriert. Weitere 10 *cc* Wein werden inzwischen nach Zusatz von 30 *cc* Wasser und 0,3 *g* Thierkohle auf dem Wasserbade erhitzt. Die Thierkohle hält das gesammte Tannin zurück. Man filtriert und wäscht mit warmem Wasser aus, bis das Volum des Filtrates 200 *cc* beträgt. Nach Hinzufügen von Indigolösung und Schwefelsäure wird wieder mit der Chlorkalklösung titriert. Die Differenz zwischen den beiden Titrationen entspricht dem Tannin.

Die Chlorkalklösung wird mit einer Lösung von reinem Tannin eingestellt.

Bei anderen tanninhaltigen Substanzen wird in der gleichen Weise verfahren, das Tannin jedoch vor der zweiten Titration mittels Hautpulvers entfernt.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung und Wertbestimmung von Senfölen liegen einige zum Teil schon ältere Abhandlungen vor, über die ich im Nachfolgenden berichte.

J. Gadamer[2]) berichtet über die Darstellung und Prüfung von Spiritus cochleariae. Der Verfasser kritisiert zunächst die Vorschrift

[1]) Pharm. Zeitung **48**, 155; durch The Analyst **28**, 321.

[2]) Archiv d. Pharmazie **237**, 105.

des D. A. B. III. zur Darstellung dieses Präparates, wobei nur frisches Kraut zur Anwendung kommt, was zur Folge hat, dass der Zeitabschnitt, in welchem der Löffelkrautspiritus angefertigt werden kann, sehr begrenzt ist. Den Spiritus aus Löffelkrautöl und Weingeist herzustellen, stösst gleichfalls auf Schwierigkeiten, weil das natürliche Löffelkrautöl zu teuer ist und das im Handel vorkommende synthetische Öl aus Isobutylsenföl besteht, während das natürliche Löffelkrautöl sekundäres Butylsenföl darstellt. Der Verfasser schlägt deshalb vor, den Löffelkrautspiritus aus getrocknetem Löffelkraut unter Zugabe von zerstossenem weissem Senf herzustellen; der Zusatz von weissem Senf hat den Zweck, das Ferment, welches in dem Löffelkraut durch den Trockenprozess abgetötet ist, zu ersetzen. Den Gehalt an Senföl in dem Löffelkrautspiritus bestimmt man nach Gadamer in der Weise, dass man den Spiritus mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung und Ammoniak behandelt und in einem aliquoten Teile des Filtrates den Überschuss an Silberlösung mittels Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. Die Reaktion geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$C_4H_9NCS + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + N \equiv C - NHC_4H_9 + 2(NH_4NO_3).$$

Ein Molekül Butylsenföl entspricht demnach zwei Molekülen Silbernitrat, mithin 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung = 0,00575 *g* Butylsenföl.

Um festzustellen, ob der Löffelkrautspiritus sekundäres Butylsenföl enthält, muss man es identifizieren, was leicht durch die Überführung in den entsprechenden Thioharnstoff mittels Ammoniaks und Bestimmung des Schmelzpunktes gelingt. Die Schmelzpunkte der in Frage kommenden Thioharnstoffe liegen bei folgenden Temperaturen: Allylthioharnstoff = 72—74°; normaler Butylthioharnstoff = 79°; Iso-Butylharnstoff = 93,5°; tertiärer Butylthioharnstoff = 165° und sekundärer Butylthioharnstoff bei 134°.

Auf die Ausführung der hier besprochenen Methoden brauche ich nicht näher einzugehen, weil sie Aufnahme in das D. A. B. IV gefunden haben.

Die Gehalts- und Identitätsprüfung des Löffelkrautspiritus kann man nach den Versuchen von Gadamer mittels des Polarisationsapparates in einer Operation ausführen, da das natürliche sekundäre Butylsenföl, gleich wie der daraus dargestellte sekundäre Butylthioharnstoff optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend ist. Der Verfasser fand das spezifische Drehungsvermögen des sekundären Butylthioharnstoffs in wässeriger Lösung

Der Gesamt-Phenolgehalt ist gleich der Summe der löslichen und der unlöslichen Phenole.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Tannins hat P. Feldmann[1]) ausgearbeitet. Er modifizierte die Neubauer-Löwenthalsche Methode, indem er statt des Kaliumpermanganats eine eingestellte Chlorkalklösung verwendet. Da letztere auf Alkohol. Glyzerin und andere organische Körper nicht einwirkt. so ist das Verfahren hauptsächlich zur Bestimmmung des Tannins im Wein anwendbar und macht eine vorherige Destillation desselben unnötig.

Zur Darstellung der Chlorkalklösung behandelt man 12,5 *g* Chlorkalk mit Wasser und verdünnt auf 1000 *cc*. 10 *cc* Wein werden mit Wasser auf 190 *cc* verdünnt, 2 *cc* einer 0,5-prozentigen Indigolösung und 2 *cc* einer 20-prozentigen Schwefelsäure hinzufügt und das Gemisch mit der Chlorkalklösung titriert. Weitere 10 *cc* Wein werden inzwischen nach Zusatz von 30 *cc* Wasser und 0,3 *g* Thierkohle auf dem Wasserbade erhitzt. Die Thierkohle hält das gesammte Tannin zurück. Man filtriert und wäscht mit warmem Wasser aus, bis das Volum des Filtrates 200 *cc* beträgt. Nach Hinzufügen von Indigolösung und Schwefelsäure wird wieder mit der Chlorkalklösung titriert. Die Differenz zwischen den beiden Titrationen entspricht dem Tannin.

Die Chlorkalklösung wird mit einer Lösung von reinem Tannin eingestellt.

Bei anderen tanninhaltigen Substanzen wird in der gleichen Weise verfahren. das Tannin jedoch vor der zweiten Titration mittels Hautpulvers entfernt.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung und Wertbestimmung von Senfölen liegen einige zum Teil schon ältere Abhandlungen vor, über die ich im Nachfolgenden berichte.

J. Gadamer[2]) berichtet über die Darstellung und Prüfung von Spiritus cochleariae. Der Verfasser kritisiert zunächst die Vorschrift

[1]) Pharm. Zeitung **48**, 155; durch The Analyst **28**, 321.
[2]) Archiv d. Pharmazie **237**, 105.

des D. A. B. III. zur Darstellung dieses Präparates, wobei nur frisches Kraut zur Anwendung kommt, was zur Folge hat, dass der Zeitabschnitt, in welchem der Löffelkrautspiritus angefertigt werden kann, sehr begrenzt ist. Den Spiritus aus Löffelkrautöl und Weingeist herzustellen, stösst gleichfalls auf Schwierigkeiten, weil das natürliche Löffelkrautöl zu teuer ist und das im Handel vorkommende synthetische Öl aus Isobutylsenföl besteht, während das natürliche Löffelkrautöl sekundäres Butylsenföl darstellt. Der Verfasser schlägt deshalb vor, den Löffelkrautspiritus aus getrocknetem Löffelkraut unter Zugabe von zerstossenem weissem Senf herzustellen; der Zusatz von weissem Senf hat den Zweck, das Ferment, welches in dem Löffelkraut durch den Trockenprozess abgetötet ist, zu ersetzen. Den Gehalt an Senföl in dem Löffelkrautspiritus bestimmt man nach Gadamer in der Weise, dass man den Spiritus mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung und Ammoniak behandelt und in einem aliquoten Teile des Filtrates den Überschuss an Silberlösung mittels Rhodanammoniumlösung zurücktitriert. Die Reaktion geht im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$C_4H_9NCS + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + N \equiv C - NHC_4H_9 + 2(NH_4NO_3).$$

Ein Molekül Butylsenföl entspricht demnach zwei Molekülen Silbernitrat, mithin 1 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung = 0,00575 *g* Butylsenföl.

Um festzustellen, ob der Löffelkrautspiritus sekundäres Butylsenföl enthält, muss man es identifizieren, was leicht durch die Überführung in den entsprechenden Thioharnstoff mittels Ammoniaks und Bestimmung des Schmelzpunktes gelingt. Die Schmelzpunkte der in Frage kommenden Thioharnstoffe liegen bei folgenden Temperaturen: Allylthioharnstoff = 72—74°; normaler Butylthioharnstoff = 79°; Iso-Butylharnstoff = 93,5°; tertiärer Butylthioharnstoff = 165° und sekundärer Butylthioharnstoff bei 134°.

Auf die Ausführung der hier besprochenen Methoden brauche ich nicht näher einzugehen, weil sie Aufnahme in das D. A. B. IV gefunden haben.

Die Gehalts- und Identitätsprüfung des Löffelkrautspiritus kann man nach den Versuchen von Gadamer mittels des Polarisationsapparates in einer Operation ausführen, da das natürliche sekundäre Butylsenföl, gleich wie der daraus dargestellte sekundäre Butylthioharnstoff optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend ist. Der Verfasser fand das spezifische Drehungsvermögen des sekundären Butylthioharnstoffs in wässeriger Lösung

zu $[\alpha]_D = + 33{,}43^0$: man kann demnach den Gehalt einer wässerigen Lösung aus der Grösse der Ablenkung berechnen. Da $[\alpha] = \frac{100\,a}{d.\,l.\,p.}$ ist, so wird p, der Prozentgehalt, durch $p = \frac{100\,a}{d.\,l.\,[\alpha]_D}$ seinen Ausdruck finden. d, das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, kann man in diesem Falle ohne wesentlichen Fehler = 1 setzen, wodurch die Formel unter Einsetzung des Wertes für $[\alpha]_D$ sich folgendermafsen gestaltet: $p = \frac{100\,a}{l.\,33{,}43}$. In dieser Weise kann man leicht den Gehalt einer Lösung an sekundärem Butylthioharnstoff berechnen; um diesen in sekundäres Butylsenföl umzurechnen, multipliziert man den gefundenen Gehalt mit 0,8712. Die Gehaltsbestimmung des Löffelkrautspiritus mittels des Polarisationsapparates würde sich in folgender Weise ausführen lassen: Man erwärmt 100 *g* des Präparates mit 100 *cc* Ammoniakflüssigkeit in einem mit langem Steigerohr versehenen Kolben 3 Stunden hindurch auf dem Wasserbade, man dampft alsdann zur Trockne ein und löst unter Erwärmen in Wasser zu 10 *cc*. Die völlig klare oder filtrierte Lösung lenkt im 2 *dm*-Rohr den polarisierten Lichtstrahl etwa 0,5° nach rechts ab.

Eine Ablenkung von 0,5° entspricht nach der Gleichung: $p = \frac{100\,.\,0{,}5\,.\,0{,}8712}{2\,.\,33{,}43}$ 0,6515 % sekundärem Butylsenföl oder unter Berücksichtigung der vorgenommenen Konzentration 0,06515 % in dem ursprünglichen Spiritus.

Das D. A. B. III lässt den Gehalt des Senföls an Allylsenföl durch Überführen in Thiosinamin und Wägen desselben bestimmen, während für den Senfspiritus eine Gehaltsbestimmung überhaupt nicht angegeben ist. Gadamer[1]) prüft sowohl das Senföl als auch den Senfspiritus in der beim Löffelkrautspiritus angegebenen Weise; da das D. A. B. IV auch diese Prüfungsvorschrift aufgenommen hat, so kann ich hier darauf hinweisen.

B. Grützner[2]) macht die Wertbestimmung des Senföls und des Senfspiritus ebenfalls zum Gegenstande einer Abhandlung. Zur Wertbestimmung des Allylsenföls haben verschiedene Autoren teils die Ermittelung des Schwefelgehaltes, teils die des Stickstoffgehaltes heran-

[1]) Archiv d. Pharmazie **237**, 110.

[2]) Archiv d. Pharmazie **237**, 185.

ʒen. Grützner geht nun von der Voraussetzung aus, dass das rliche Senföl nicht nur aus Isosulfocyanallyl besteht, sondern stets allyl und wenig Schwefelkohlenstoff enthält. Der Schwerpunkt der titativen Untersuchung liegt deshalb nicht nur in einer exakten mmung des Schwefels oder des Stickstoffs, sondern es ist auch ', zu wissen, wie hoch in einem echten Senföl der Gehalt an den unten Körpern ist. Man nimmt den Gesamtschwefelgehalt eines Jles gewöhnlich zu 30 % an, entsprechend 92,81 % Isosulfocyan- im Senföl.

Zur Bestimmung des Schwefels im natürlichen Senföl führt der usser das Öl in Thiosinamin über, oxydiert dieses mit Natrium- roxyd und wägt die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat. Zur ührung des Verfahrens löst man etwa 0,2 *g* Senföl in 10 *cc* Alkohol, tzt mit 3—5 *g* Ammoniakflüssigkeit und lässt in einem ver- ssenen Gefässe eine Nacht hindurch stehen: die Reaktionsflüssigkeit zt man alsdann in einem genügend grossen Becherglase im Wasser- bis zur Verdunstung des Ammoniaks. Nach dem Erkalten setzt etwas kalt bereitete, wässerige Lösung von Natriumsuperoxyd zu erhitzt im bedeckten Gefäss so lange, bis keine Sauerstoffbläschen entweichen; man säuert alsdann mit Salzsäure an und fällt mit rbaryum. Grützner fand im Mittel einen Schwefelgehalt von D %. Aus diesem Schwefelgehalt berechnet sich der Senfölgehalt 8,43 %, ein natürliches Senföl mit dem angegebenen Schwefel- lt ist deshalb als ein 100-prozentiges Öl anzusprechen. Um das umsulfat in Isosulfocyanallyl umzurechnen, multipliziert man es).48021.

Man kann die soeben besprochene Methode leicht in eine mafs- tische verwandeln, indem man die oxydierte Thiosinaminlösung mit ual- oder besser noch $^1/_2$-Normal-Chlorbaryumlösung im Überschuss tzt und die Flüssigkeit nebst Niederschlag in einen Kolben von :c Inhalt bringt · 250 *cc* der Lösung fällt man mit Natriumkarbo- wäscht das gefällte Baryumkarbonat sorgfältig, bringt Filter nebst erschlag in ein Becherglas, versetzt mit einem Überschuss von Normal- äure und titriert diesen siedend heiss mit Normal-Alkali zurück Anwendung von Phenophtaleïn als Indikator. 1 *cc* Normal-Chlor- umlösung entspricht 0,05594 *g* Isosulfocyanallyl.

Bei der Analyse von künstlichem Senföl erhielt Grützner im l 28,98 % Schwefel, welches 89,65 % Senföl entspricht; die Zu-

sammensetzung des künstlichen Öles kommt also der des natürlichen sehr nahe.

J. Gadamer[1]) hat, veranlasst durch die oben besprochenen Versuche von Grützner, eine grössere Anzahl von Senfölanalysen ausgeführt und kommt im Gegensatz zu Grützner, welcher als normalen Schwefelgehalt eines reinen Senföles 28,6 % annimmt, zu dem Ergebnis, dass die Forderung des D. A. B. III, welches einen Schwefelgehalt von rund 30 % im Senföl verlangt, nicht zu hoch gegriffen sei.

Schimmel u. Co.[2]) bemerken zu der Forderung Gadamer's, wonach das Isosulfocyanallyl rund 30 % Schwefel enthalten solle, dass sich aus der gefundenen Schwefelmenge nicht ohne weiteres der Gehalt an Isosulfocyanallyl berechnen lässt, da auch der im Senföl stets anwesende Schwefelkohlenstoff Zahlen liefert, die den aus Isosulfocyanallyl erhaltenen nahe kommen. Wenn das D. A. B. einen bestimmten Schwefelgehalt in Senföl fordert, so müsste auch eine besondere Prüfung auf Schwefelkohlenstoff vorgeschrieben werden, da ein Zusatz von wenigen Prozenten Schwefelkohlenstoff ein schwefelarmes Senföl leicht auf den vorgeschriebenen Schwefelgehalt bringen könnte.

K. Dieterich[3]) hat eine grössere Arbeit über Senf und seine Präparate veröffentlicht deren Resultat sich in folgender Weise wiedergeben lässt:

1. Die modifizierte E. Dieterich'sche Methode gibt unter einander sehr gut stimmende und die relativ höchsten Zahlen.

2. Die Methode von Gadamer liefert gleichfalls gut stimmende Werte, die aber öfter zu tief ausfallen, wenn man (was weder das D. A. B. IV noch Gadamer selbst besonders hervorhebt) nicht nach dem 24-stündigen Stehen vor der Rücktitration in bedecktem Gefässe einige Zeit auf 80° erwärmt. Es ist dies vielleicht darauf zurückzuführen, dass die vollständige Umsetzung der Thiosinamin-Silberverbindung zu Schwefelsilber nicht in allen Fällen schon in der Kälte, sondern unter Umständen erst beim Erwärmen vor sich geht. Erwärmt man, so erhält man gut stimmende und auch den nach E. Dieterich gefundenen Zahlen fast ganz entsprechende Werte.

3. Das Verfahren von Grützner liefert zu niedrige Werte; dies scheint daher zu kommen, dass beim offenen Erwärmen der Thiosin-

---

[1]) Archiv d. Pharmazie **237**, 372.

[2]) Bericht Oktober 1899, S. 55.

[3]) Pharm. Zeitung 1900, No. 79, und Helfenberger Annalen 1900, S. 182.

aminlösung vor dem Oxydieren bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches Senföl verloren geht, was man deutlich durch den Geruch (neben Ammoniak) wahrnehmen kann.

4. Den Schwefelgehalt des natürlichen Senföls muss man, im Einklang mit Gadamer's Forderung, durchschnittlich zu 30 % annehmen. Die Schwankungen im natürlichen Öl an Schwefel sind, wie auch Grützner und Schimmel u. Co. hervorheben, auf den schwankenden Gehalt der natürlichen Senföle an Isosulfocyanallyl, Schwefelkohlenstoff und Cyanallyl zurückzuführen.

5. Die modifizierte Methode von E. Dieterich gibt als gewichtsanalytische nicht nur eben so genaue Resultate wie die titrimetrische Bestimmung, sondern sie ist in ihrer Kürze und praktischen Bequemlichkeit derselben vorzuziehen.

Die Wertbestimmung des Senfsamens gestaltet sich nach K. Dieterich in folgender Weise: Bestimmung des Senföls nach der modifizierten Methode von E. Dieterich: 5 *g* Senfsamen zerquetscht man sorgfältig, spült mit 100 *cc* Wasser in einen etwa 200 *cc* fassenden Rundkolben, verschliesst den Kolben gut und stellt 2 Stunden bei 20—25° bei Seite. Man setzt dann 10 *g* Weingeist hinzu, verbindet mit einem Liebigschen Kühler, legt einen etwa 200 *cc* fassenden Kolben mit 30 *cc* Ammoniakflüssigkeit vor und destilliert, indem man das Kühlrohr eintauchen lässt, ohne Ölzusatz 50—60 *cc* über. Gleichzeitig verschliesst man die Vorlage mit einem doppelt durchbohrten Stopfen und führt ein zweites Rohr in ein zweites Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit. Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt das Destillat mit überschüssiger Silbernitratlösung. Das Zusammenballen des Schwefelsilbers beschleunigt man durch Umschwenken und Erwärmen im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn auf einem gewogenen Filter, welches man nach einander mit Ammoniak, heissem Wasser, Alkohol und Äther behandelt hat. wäscht mit heissem Wasser aus, verdrängt dieses mit starkem Alkohol und diesen wieder mit Äther. Den so behandelten Niederschlag trocknet man bei 80° bis zum konstanten Gewicht Das erhaltene Schwefelsilber rechnet man durch Multiplikation mit 0,4311 auf Senföl um.

Ausser der Bestimmung des Senföls ermittelt man den Gehalt der Samen an fettem Öl durch Ausziehen mit Petroläther; ferner den in Petroläther unlöslichen Rückstand; ausserdem die Asche der ganzen

Körner, die Asche des entfetteten Rückstandes und den Wassergehalt der ganzen Körner bei 100°.

K. Dieterich hat im allgemeinen bei den untersuchten Senfsorten einen durchschnittlichen Gehalt von 1 % ätherischem Öl gefunden, die kleinkörnigen Senfsorten scheinen mehr Öl zu enthalten als die grosskörnigen. Der Verfasser hält die Forderung des D. A. B. IV, wonach der Senfsamen 0,6 % Senföl enthalten soll, für zu mild und wünscht diesen Gehalt auf mindestens 0,7 % erhöht zu sehen: weiterhin schlägt K. Dieterich vor, bei der Senfölbestimmung nach dem D. A. B. IV nach dem 24-stündigem Stehen der Thiosinaminlösung ein halbstündiges Erwärmen vorzuschreiben. Den Gehalt der Senfsorten an fettem Öl fand K. Dieterich zu etwa 30 %. Asche und Wassergehalt schwanken im allgemeinen in engen Grenzen, der Aschengehalt beträgt rund 5 %, der Wassergehalt 7,5 %.

Vuillemin[1]) hat sich ebenfalls mit Senfölbestimmungen beschäftigt. Nach den Erfahrungen des Verfassers können für die pharmazeutische Praxis nur die Methoden von Gadamer (die des D. A. B. IV) und die von K. Dieterich in Betracht kommen.

Vuillemin hat bei seinen Senföl-Untersuchungen das Verfahren von K. Dieterich angewandt und bringt bei dieser Methode folgende Abänderungen in Vorschlag: Um die Senfölbestimmung möglichst schnell durchzuführen, sind die Senfsamen feinst gepulvert direkt in den Kolben zu bringen, dann mit 100 *cc* Wasser von 25—30° zu versetzen und gut verschlossen eine Stunde stehen zu lassen. Um ein Übergehen des Senföls in die zweite Vorlage zu verhüten, ist der Ammoniakflüssigkeit in der ersten Vorlage etwas Weingeist zuzusetzen. Nach dem Zusatz der Silbernitratlösung zum Destillat muss dieses so lange erwärmt werden, bis sich das Schwefelsilber vollständig zusammengeballt und die Flüssigkeit sich geklärt hat; dann filtriert man heiss, wäscht aus und trocknet. Nach K. Dieterich muss man das gewogene Schwefelsilber mit 0,4311 multiplizieren, um die Menge des Senföls in 5 *g* Samen zu erhalten. Unter Berücksichtigung des schwankenden Gehaltes des Öles an Schwefelkohlenstoff, Cyanallyl und Isosulfocyanallyl empfiehlt Vuillemin, den Faktor auf 0,4301 zu normieren.

Bei der Bestimmung des Senföles im Senfpapier schlägt Vuillemin vor, das mit Wasser versetzte Senfpapier oder das abgekratzte Senfmehl

[1]) Pharm. Zentralhalle **45**, 384.

nicht 10 Minuten vor der Destillation stehen zu lassen, sondern wenigstens eine halbe Stunde. Zur Verhinderung des starken Schäumens beim Destillieren, das stets eintritt, wenn den Samen von Brassica nigra zur Erhöhung des Senfölgehaltss solche von Sinapis alba zugesetzt sind, muss man dem Destillationsgemisch etwas Weingeist zusetzen. Vuillemin erhielt bei der Untersuchung verschiedener Marken Senfpapier folgende Werte für Senföl in 100 *qcm*: Rigollot 0,04 bis 0,043 *g*; Helfenberg 0,031 bis 0,036 *g*; Sinapisme 0,018 bis 0,019 *g*; Rueff 0,010 bis 0,012 *g*.

Firbas[1]) unterwirft in einer Abhandlung die gebräuchlichen Bestimmungsmethoden für Senföl einer kritischen Besprechung. Der Verfasser erinnert zunächst an die steten Verunreinigungen durch Cyanallyl und Schwefelkohlenstoff. Das Cyanallyl kann sich durch die Berührung des Öles mit dem Kupfer der Destillierblase bilden im Sinne folgender Gleichung:

$$CSNC_3H_5 + Cu = CNC_3H_5 + CuS.$$

Der Schwefelkohlenstoff entsteht nach Gadamer aus Senföl in statu nascendi durch Einwirkung von Wasser, wie aus beistehender Gleichung hervorgeht:

$$2(CSNC_3H_5) + 2(H_2O) = 2(C_3H_5NH_2) + CO_2 + CS_2.$$

Nach den Beobachtungen von Kremel erhöht der Schwefelkohlenstoffgehalt die Verseifungszahl des Senföles und erniedrigt die Jodzahl. Die Pharmacopoea Austriaca VII lässt das Senföl nicht quantitativ prüfen, während das D. A. B. III das Thiosinamin bekanntlich wägen lässt. Kremel hat zu dieser Methode vorgeschlagen, Ammoniakflüssigkeit von bestimmtem Gehalt anzuwenden und den Überschuss mit $^1/_2$-Normalsäure zurückzutitrieren; dieses Verfahren hat sich indes nicht bewährt, weil die Gelbfärbung der Flüssigkeit das Erkennen der Endreaktion sehr erschwert. Ausserdem gibt die Methode Kremel's stets zu niedrige Werte, weil die Bildung von Thiosinamin in der Kälte nicht quantitativ verläuft, beim Arbeiten in der Wärme aber leicht Verlust eintritt. Die Methode des D. A. B. III hat man fallen lassen, weil man das Sammeln der Thiosinaminkristalle, auch derjenigen aus der Mutterlauge, nicht mit hinreichender Sicherheit ausführen konnte und den Kristallen immer etwas Mutterlauge sehr fest anhaftete. Firbas erhielt die besten Resultate mit dem Verfahren von K. Dieterich; mit dem Verfahren

[1]) Pharm. Zentralhalle **45**, 573.

von Gadamer erhielt Firbas immer zu niedrige Werte. Nach Firbas geht das Thiosinaminsilber bei gewöhnlicher Temperatur niemals vollständig innerhalb 24 Stunden in Schwefelsilber über; auch das von Fischer und Hartwig vorgeschlagene Erwärmen des Kolbeninhaltes während kurzer Zeit auf 80° führte nicht zum Ziel. Firbas erhielt nur beim Erwärmen in der Druckflasche auf 100° eine glatte Umsetzung.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Nachweis von Strychnin in den Knochen. Angelo de Dominicis[1]) hat durch Tierversuche festgestellt, dass sich Strychnin auch in den Knochen Vergifteter nachweisen lässt, selbst bei Anwesenheit nur geringer Mengen dieses Alkaloides. Von den zu untersuchenden Knochen werden alle Weichteile entfernt, dann werden sie zerstossen und mehrmals, genau nach dem Verfahren von Stas-Otto, mit Alkohol behandelt. Der Alkohol wird abgedampft und aus dem wässrigen Auszug des Rückstandes das Strychnin mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers wird wieder mit Wasser ausgezogen, Ätzkali bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt und das Strychnin mit Chloroform abgeschieden. Nach dem Verdampfen des Chloroforms erhält man einen weissen, bitter schmeckenden Rückstand, der mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die typische Strychninreaktion gibt. Um die erhaltene Substanz zu reinigen, wird die schwefelsaure Lösung des Rückstandes mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt und der Petroläther auf einem Uhrglas verdunsten gelassen. Dann wird wieder schwefelsaures Wasser hinzugefügt, um durch langsames Verdunstenlassen die charakteristischen Strychninsulfatkristalle zu erhalten.

Zur Bestimmung und zum Nachweis der Kakodylsäure. H. Imbert und E. Badel[2]) hatten vorgeschlagen, den Harn durch den die Kakodylsäure aus dem menschlichen Körper hauptsächlich ausgeschieden wird, nach dem Eindampfen bis zur Extraktkonsistenz mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und 2 Tropfen Schwefelsäure stark zu

---

[1]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen **28**, 284 (1904); durch Zeitschr. für Unters. der Nahrungs- u. Genussmittel **8**, 739.

[2]) Comptes rendus **130**, 581.

erhitzen, dann durch weitere Mengen von Schwefelsäure und Salpetersäure die organische Substanz zu zerstören, mit Kalilauge zu neutralisieren, mit Salpeter und Ätzkali zu glühen und durch Erwärmen mit Schwefelsäure die Salpetersäure zu vertreiben. Das in dem Rückstand enthaltene Arsen wird im Marsh'schen Apparat nachgewiesen und kolorimetrisch bestimmt. Bei einem an sich selbst vorgenommenen Versuch fand der eine der beiden Verfasser, dass die Ausscheidung von etwa 0.20 *g* reinem Natriumkakodylat durch den Harn 30 Tage anhält, doch wird nicht alles Kakodylat wiedergewonnen.

L. Barthe und R. Péry[1]) halten die oben beschriebene Methode nicht für zuverlässig, da nach ihren Versuchen durch die von Imbert und Badel angewandten Reagenzien die Kakodylsäure nicht völlig zerstört wird. Diese wird aber weder im Marsh'schen Apparate in Arsenwasserstoff übergeführt noch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, wie Gautier es vorgeschlagen hatte, als Arsentrisulfid gefällt. Barthe und Péry fanden auch, dass die Ausscheidung durch den Urin noch nach 70 Tagen nachgewiesen werden konnte. Als sicherstes Mittel, die Anwesenheit von Kakodylsäure zu konstatieren, erachten sie den typischen Geruch des Urins.

Zum Nachweis von Blut schlägt Palleske[2]) die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd vor. Richter[3]) hatte nämlich beobachtet, dass bei Zusatz dieses Reagenses auch zu ganz geringen Spuren Blut starkes Schäumen eintritt. Doch darf das Blut nicht sauer sein; ein Zusatz von kohlensaurem Natron trägt zur Verstärkung der Reaktion bei. Auf andere Körperflüssigkeiten, wie Speichel, Urin, Serum und auf Milch wirkt das Wasserstoffsuperoxyd nicht ein. Auch bei Blutflecken und verfaultem Blut kann man dies Verfahren anwenden, jedoch nicht bei Blutspuren auf rostigem Eisen. Da indessen Wasserstoffsuperoxyd, ebenso wie die Guajaktinktur, auf andere Substanzen ebenso einwirkt wie auf Blut, muss man bei einem positiven Ergebnis noch andere für Blut allein charakteristische Reaktionen heranziehen, um das Untersuchungsobjekt zu identifizieren.

---

[1]) Journ. de Pharm. **18**, 209; durch Journal of the chemical society 1901, S. 364.

[2]) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. u, öffentl. Sanitätswesen **39**, 331; durch Chem. Zentralblatt **76**, I, 1485.

[3]) Monatsschr. f. Ohrenheilkunde **38**, Nr. 7.

Bezüglich des Marx-Ehrnrooth'schen Verfahrens[1]) macht Hermann Pfeiffer[2]) darauf aufmerksam, dass dasselbe nur bis zu einer gewissen Verdünnung sichere Resultate gibt. Auch hindert längeres Erwärmen (auf etwa 35°) das Eintreten der Reaktion. Überhaupt muss man sich vor Anwendung dieser Methode überzeugen, ob die zu untersuchende Substanz wirklich Blut ist.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Die Bestimmung des Atomgewichts von seltenen Erden. Otto Brill[3]) hat Untersuchungen über die Atomgewichte von Yttrium, Erbium, Ytterbium, Lanthan und Samarium angestellt und sich dabei der Nernst'schen Mikrowage[4]) bedient. Er begann seine Arbeit mit einer Prüfung der Sulfatmethode, die nach den Angaben von Krüss[5]) zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Atomgewichts der seltenen Erden allgemein angewandt wird, und die entweder so ausgeführt werden kann, dass das Sulfat durch Glühen in Oxyd verwandelt wird, oder so, dass das Oxyd mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt wird. Letztere Arbeitsweise ist die übliche, da die erstere ihrer Ausführung grosse Schwierigkeiten entgegen stellt.

Nun hat Krüss in seiner diesbezüglichen Abhandlung angegeben, dass es bei langsamem Erhitzen des Oxyds einer der oben genannten seltenen Erden mit konzentrierter Schwefelsäure auf 350° gelingt, ein neutrales Salz zu erhalten. Dies ist schon von verschiedener Seite angezweifelt worden und W. Wild[6]) hat experimentell nachgewiesen, dass erst bei 450—500° alle freie Schwefelsäure verflüchtigt ist und ein wirklich neutrales Salz resultiert. Brauner und Pavlicek[7]), die

1) Vergl. diese Zeitschift, **44**, 723.

2) Deutsche medizin. Wochenschrift **30**, 1098; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 228.

3) Zeitschrift f. anorg. Chemie **47**, 464.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 2086; vergl. auch diese Zeitschrift **43**, 547.

5) Zeitschrift f. anorg. Chemie **8**, 44.

6) American chemical Journal **28**, 23.

7) Proceed. chem. Soc. **38**, 336.

er denselben Gegenstand gearbeitet haben, glauben, dass auch bei
ch höheren Temperaturen die Umsetzung von saurem zu normalem
lfat nicht vollständig ist und aus diesem Grunde viele in neuerer Zeit
ch der oben angegebenen Methode ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen
spruch auf Genauigkeit nicht machen können.

Brill hat zunächst Untersuchungen über das Verhalten der Sulfate
i verschiedenen Temperaturen angestellt; er bediente sich dazu eines
ektrischen Platindrahtofens nach den Angaben von Nernst[1]) und
nes kleinen Platintiegelchens von sehr dünnem Platinblech. Angewandt
rden immer 2—3 *mg* Substanz und die Wägungen auf der Mikro-
ge ausgeführt. Die als Ausgangsmaterial dienenden Oxyde der seltenen
den waren äusserst reine Präparate und stammten von Herrn Professor
leve und Frau Professor Astrid Cleve-Euler.

Die Herstellung der sauren Sulfate geschah durch Lösen der Oxyde
Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Erhitzen mit konzentrierter
hwefelsäure in derselben Weise, wie Krüss gearbeitet hat, ohne
bei die Temperatur von 360° zu überschreiten.

Von den so erhaltenen sauren Sulfaten wurden 2—3 *mg* in der
en beschriebenen Weise der weiteren Untersuchung unterworfen, und
ar dauerte das Erhitzen bei Yttrium und Erbium jedesmal 15 Minuten
i Ytterbium, Lanthan und Samarium jedesmal 10 Minuten. Die
sultate sind folgende:

Angewandt	Es wurde erhalten: neutrales Sulfat bei °C.	basisches Sulfat bei °C.	Oxyd bei °C.
triumoxyd . .	450—650	900—950	1100—1150
biumpräparat .	500—550	850—900	1100—1200
terbium . . .	450—650	850—880	1000—1100
nthan	500—550	950—1050	1200
marium . . .	500—600	950—1000	1200

Es ist also auch hierdurch bewiesen, was Wild gefunden hatte,
ss die Angaben von Krüss auf Irrtum beruhen müssen, und dass erst bei

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie 7, 253.

einer Temperatur von 450° Gewichtskonstanz erzielt werden kann. Aus den neutralen Sulfaten entstehen die basischen Sulfate erst bei 850°, und die Oxyde bilden sich erst bei Temperaturen von 1000° an. Dass sich während des Erhitzens auch wirklich basische Sulfate gebildet hatten, erhellt aus Analysen der bei der entsprechenden Temperatur erzielten Substanzen, deren Ergebnisse fast genau mit den berechneten Mengen übereinstimmen. Die basischen Sulfate von Yttrium, Ytterbium und Erbium bestanden aus weissen Nadeln, die sich nur in heisser konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure lösten. Von den basischen Sulfaten vom Lanthan und Samarium war nicht genügend Substanz vorhanden, um deren Eigenschaften festzustellen.

Nach diesen Vorversuchen schritt Brill nun zur Bestimmung des Atomgewichts der genannten 5 Elemente. Als Vorzüge der Mikrowage für diesen Zweck führt er vor allem folgende an. Zunächst gelingt es bei den kleinen Mengen, die dabei zur Wägung kommen, sehr leicht, die Sulfate in Oxyde überzuführen und so die weniger umständliche der beiden von Krüss angegebenen Methoden zu benutzen. Dann braucht man, was bei den seltener vorkommenden Elementen von Wichtigkeit ist, äusserst wenig Substanz und hat bei Anwendung der Sulfatmethode keine durch die Hygroskopizität der Substanz verursachten Fehler zu befürchten.

Verfahren wurde genau, wie oben beschrieben, und zuerst durch Erhitzen auf 480° das Gewicht der neutralen Salze und dann durch weiteres Erhitzen bis auf 1150° das Gewicht der Oxyde festgestellt. Die Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt[1]:

Yttriumoxyd.

Gewicht des Sulfats b	Oxyd a	$R = \frac{a}{b-a} \times 120-24$ Atomgewicht berechn.	Atomgewicht nach der A.G-Tabelle
66,50	32,35	89,7	89.0
119,30	58,00	89,5	

[1]) Die Gewichte sind in Dezimilligrammen angegeben.

Erbiumoxyd.

Gewicht des Sulfats	Gewicht des Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach der Atomgewichtstabelle
92,35	56,55	165,6	166,0
36,75	22,60	167,5	

Ytterbiumoxyd.

Gewicht des Sulfats	Gewicht des Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach Cleve-Euler
106,00	65,90	173,2	173,0
92,35	57,30	172,2	

Lanthansulfat.

Gewicht des Sulfats	Gewicht des Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach der Atomgewichtstabelle
75,35	43,45	139,5	139.0
56,30	32,50	139,8	

Samariumoxyd.

Gewicht des Sulfats	Gewicht des Oxyds	Atomgewicht berechnet	Atomgewicht nach der Atomgewichtstabelle
71,60	42,35	151,2	150,3
61,10	39,75	150,5	

Brill hat nun auch das Atomgewicht von Gemischen dieser seltenen rden, wie sie zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern dienen, uf dieselbe Weise wie die der einzelnen Elemente bestimmt, wobei er r Kontrolle noch volumetrische Bestimmungen nach Wild[1]) ausführte, ıd die nachstehenden Ergebnisse erhalten:

[1]) l. c.

Gemisch 1.

Gewicht des		Atomgewicht	
Sulfats	Oxyds	berechnet	volumetrisch
32,30	17,20	112,8	113,2
114,90	59,60	112,8	

Gemisch 2.

Gewicht des		Atomgewicht	
Sulfats	Oxyds	berechnet	volumetrisch
63,05	32,95	107,3	107,8
77,35	40,60	108,6	

Gemisch 3.

Gewicht des		Atomgewicht	
Sulfats	Oxyds	berechnet	volumetrisch
70,00	36,25	104,9	104,3
68.05	35,25	105,0	

Die Resultate seiner Arbeit fasst Brill darin zusammen, dass man erstens die sauren Sulfate auf mindestens 480° erhitzen muss, um neutrale Sulfate zu erhalten, dass zweitens eine Reihe von basischen Sulfaten der seltenen Erden dargestellt wurde und dass drittens die Nernst'sche Mikrowage mit grossem Vorteil zu Atomgewichtsbestimmungen zu verwenden ist.

Eine neue Modifikation der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumammoniumphosphat, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Düngemittel.

Von

Gunner Jörgensen.

Unter dem Titel »Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat und als Ammoniumphosphomolybdat« ist in »Det kongelige danske Videnskabernes Selskabs Skrifter« eine von mir verfasste, preisgekrönte Dissertation in deutscher Sprache veröffentlicht worden, von welcher diese Abhandlung ein Auszug ist.

In der ausführlichen Veröffentlichung findet sich ausser den hier mitgeteilten Abschnitten eine umfassende Literaturangabe sowohl über andere Methoden als über die Variationen der Molybdän- und der Magnesiummethode, ferner viele Versuche über die letztgenannten Methoden in ihrer gewöhnlichen Ausführung, sowie auch einige Löslichkeit- und Gleichgewichtmessungen, die Phosphorsäureanalysenfrage betreffend.

I. Allgemeines.

Mein Prinzip ist immer gewesen, mit reinen Stoffen, deren Phosphorsäuregehalt bekannt war, zu arbeiten, um die Genauigkeit der verschiedenen Methoden und den Einfluss der Variationen in den Fällungsbedingungen ausfindig zu machen, und ich habe die Methoden gegenüber Substanzen unbekannten Phosphorsäuregehalts nie verwendet, bevor ich sie als völlig zuverlässig innerhalb der von mir gewählten Genauigkeitsgrenzen betrachten konnte.

Als Grundlage der Berechnungen habe ich mich der internationalen Atomgewichte mit $O = 16$ bedient.

A. Die Präparate.

Den Stoff, den ich als Grundlage für so gut wie alle diese Bestimmungen erwählte, war das Natriumammoniumphosphat ($NaNH_4HPO_4$, $4H_2O$); denn dieses Salz lässt sich durch Umkristallisation der Handelsware aus ammoniakhaltigem Wasser mit darauf folgendem Trocknen in der Luft bis zur Gewichtskonstanz leicht rein erhalten, es ist eins der zur Verwitterung am wenigsten geneigten, wasserlöslichen Phosphate, und seine Zusammensetzung lässt sich durch zwei unter sich unabhängige Bestimmungen feststellen:

1. Durch Ermittelung des Glühverlusts.
2. Durch Ermittelung des Ammoniakgehalts.

Das Dinatriumphosphat, das am öftesten zu diesem Zwecke benutzt worden ist, ist wegen seiner Neigung zur Verwitterung bei weitem nicht so geeignet. Das Phosphorsalz ändert während der Aufbewahrung seine Zusammensetzung nicht.

Die Analysen verschiedener Präparate ergaben:

		Molengewicht (209,194)
2,9997 *g* hinterliessen nach dem Glühen	1,4632 *g* . .	209,22
2,4775 « « « « «	1,2087 « . .	209.18
4.8976 « « « « «	2,3891 « . .	209.20
3.8603 « « « « «	1,8835 « . .	209,16

Die letzte Bestimmung bezieht sich auf ein während eines Sommerhalbjahres aufbewahrtes Präparat.

Bei den Titrationen des Ammoniaks wurde eine auf reines Chlorammonium gestellte, etwa 0,1 N.-Schwefelsäure benutzt. Zur Verwendung als Indikator kam das Jodeosin, das bei Gegenwart schwacher Basen eine sehr scharfe Übergangsfärbung zeigt, während es durch die Kohlensäure der Luft nicht beeinflusst wird.

Die Ergebnisse waren:

	Molengewicht
0.9958 *g* verbrauchten 47,62 *cc* 0,1 N.-Schwefelsäure	209.11
1,0277 *g* verbrauchten 49,15 *cc* 0,1 N.-Schwefelsäure	209,10

Von diesem Salze wurden 12 *g* pro Liter gelöst, und von dieser Lösung wurden fast überall 50 *cc* zur Analyse verwendet. Diese enthalten 0,0028682 Molen H_3PO_4 (0,20364 *g* P_2O_5) und entsprechen somit 0,3194 *g* $Mg_2P_2O_7$.

Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7$) wurde aus reinem, umkristallisiertem Dinatriumphosphat durch Glühen dargestellt.

Nach Lösung wurde der Gehalt der Flüssigkeit teils durch das Gewicht des Glührückstands, teils durch eine Phosphorsäurebestimmung nach Hydratation mittels Salpetersäure ermittelt.

Durch Stehenlassen einer Lösung von Dikalziumphosphat in Phosphorsäure wurde das Monokalziumphosphat ($CaH_4(PO_4)_2 H_2O$) auskristallisiert. Die gewaschenen und an der Luft getrockneten Kristalle gaben die folgenden Werte:

	Molengewicht (252,148)
1,9834 *g* hinterliessen nach Glühen 1,5486 *g* .	253,7
0,4009 « gaben (Molybdän-Magnesiummethode)	
0,3518 *g* $Mg_2P_2O_7$	253,8

Das Salz ist somit feucht, hat aber sonst beinahe die richtige Zusammensetzung.

Das Glühen erfolgte über dem Argandbrenner, weil das Salz beim stärkeren Glühen Phosphorsäureanhydrid verliert.

Von diesem Salze wurde eine grössere Portion bei 185^0 getrocknet, um es in saures Kalziumpyrophosphat ($CaH_2P_2O_7$) umzuwandeln. Eine Phosphorsäurebestimmung gab aber das Molengewicht 233,3, welches ungefähr dem wasserfreien Ortophosphat ($CaH_4(PO_4)_2 = 234,182$) entspricht. Deshalb wurden 2,6546 *g* dieses Salzes in einem Platintiegel über dem Argandbrenner sehr vorsichtig erhitzt, bis 2,4427 *g* übrig blieben. Aus diesem Gewichtsverlust berechnet sich die Molengrösse 214,7, während eine Phosphorsäurebestimmung den Wert 214,8 gab (0,2553 *g* gaben 0,2647 *g* $Mg_2P_2O_7$); der Stoff entspricht somit beinahe dem sauren Kalziumpyrophosphat, dessen Molengewicht 216,116 ist.

B. Die Reagenzien.

1. Magnesiumchlorid, kristallisiertes. Hierunter versteht man in der Regel das Salz mit 6 H_2O, ich habe aber auch als Handelsware das Salz mit 2 H_2O angetroffen. Der Zerfliesslichkeit des Salzes wegen habe ich immer die Magnesiummenge der Lösungen festgestellt, und zwar gewichtsanalytisch in folgender Weise:

Die kalte, salzsaure, einen Überschuss von Phosphorsalz enthaltende Lösung wurde nach Zugabe von Rosolsäure mit Ammoniak versetzt, bis eben die Flüssigkeit eine deutlich rote Färbung zeigte. Beim Versetzen mit grösseren Mengen Ammoniak bildet sich etwas $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$,

und die Ergebnisse fallen zu hoch aus. Verunreinigungen, welche die Ergebnisse beeinträchtigen können, habe ich nie gefunden.

2. Chlorammonium. Das käufliche Präparat enthält bisweilen kleine Mengen von Phosphorsäure, das Salz wurde deshalb durch Umkristallisation gereinigt.

3. Molybdänsäure. Sogar unter der Bezeichnung »Molybdänsäureanhydrid, rein pro analysi« werden minderwertige Präparate ausgeboten, deren Gehalt an MoO_3 weniger als 85 % beträgt, und, was noch schlimmer ist, die zur Zeit käufliche Molybdänsäure dieser Qualität ist — was wahrscheinlich in Verbindung mit dem hohen Preise steht — für Phosphorsäurebestimmungen ungeeignet, weil sie zu hohe Werte liefert[1]). Solche Säure ist durch die braungelbe Farbe der ammoniakalischen Lösung und durch den beträchtlichen Rückstand (zirka 5 %), den sie nach dem Glühen auf dem Gebläse hinterlässt, gekennzeichnet. Vor einigen Jahren war die Qualität viel besser. Wodurch die Ergebnisse beeinflusst werden, habe ich nicht ausfindig machen können. die Färbung der Lösung rührt wahrscheinlich von organischen Stoffen her.

4. Ammoniummolybdat. Die Präparate, die ich untersucht habe, sind untadelhaft, sie hinterlassen beim Glühen keinen Rückstand, die ammoniakalischen Lösungen sind wasserklar, und sie geben bei den Phosphorsäurebestimmungen gute Resultate. Ich bin deshalb zu diesem Präparat übergegangen.

5. Zitronensäure. Das Handelsprodukt enthielt ein wenig Asche ($CaSO_4$), es wurde deswegen umkristallisiert und erwies sich dann aschenfrei.

Über die anderen Reagenzien ist nichts besonderes zu bemerken.

C. Die Reagenzlösungen.

1. Die Magnesiumlösung.

Diese enthielt die folgenden Gewichtsmengen pro Liter:

$MgCl_2$, 6 H_2O	50 *g*	0,246 Molen
NH_4Cl	150 »	2,80 »

2. Die Molybdänlösung.

1. 1000 *g* Molybdänsäure (zirka 850 *g* MoO_3) werden in 3000 *cc* (2880 *g*) Ammoniakflüssigkeit von 10 % (0,96 spezifisches Gewicht) gelöst.

---

1) 1904 geschrieben.

Gesamtgewicht	3880 *g*
Spezifisches Gewicht (gefunden) . . .	1,207
Volum	3215 *cc*

2. 1000 *g* **Ammoniummolybdat** (816 *g* MoO_3, 83 *g* NH_3) werden in **2800** *cc* (2716 *g*) Ammoniakflüssigkeit von 7 % (0,97 spezifisches Gewicht) gelöst.

Gesamtgewicht	3716 *g*
Spezifisches Gewicht (gefunden) . . .	1,209
Volum	3074 *cc*

Von einer dieser Lösungen werden 300 *cc* (363 *g* mit 79,4 *g* MoO_3 und 26,7 *g* NH_3) in 700 *cc* (847 *g*) Salpetersäure (33,7-prozentige HNO_3, 1,21 spezifisches Gewicht mit 285,4 *g* HNO_3) gegossen.

Gesamtgewicht	1210 *g*
Spezifisches Gewicht . .	1,217
Volum	994 *cc*

In 1 *l* sind enthalten:

MoO_3	80 *g*	0,55 Molen
NH_3	27 «	1,6 «
HNO_3	287 «	4,6 «
oder NH_4NO_3 . . .	127 «	1,6 «
und freie HNO_3	187 «	3,0 «

Hiermit übereinstimmend sind 0,79—0,81 *g* MoO_3 in 10 *cc* verschiedener Lösungen gefunden worden.

3. Die Ammoniumzitratlösung.

Durch Neutralisation von 220 *g* Zitronensäure mit Ammoniak und Auffüllen auf 1 *l* dargestellt. Spezifisches Gewicht 1,11. Die Molenkonzentration ist 1,05 pro Liter.

Diese Lösung greift, im Gegensatz zu der gewöhnlich verwendeten ammoniakalischen Ammoniumzitratlösung, bei Aufbewahrung in Glasflaschen, das Glas nicht besonders an; so fand ich in einer mehrere Monate alten Lösung 0,01 % Asche.

D. Die Genauigkeit.

Wenn man bei Analysen dieser Art, die ja praktische Zwecke verfolgen, die Grenzen der Genauigkeit festsetzen will, so kann man einen grösseren Spielraum gestatten als bei Präzisionsanalysen, bei welchen eine möglichst grosse Genauigkeit zu erstreben ist. Daher habe ich

Bevor die Ergebnisse mitgeteilt werden, ist noch der Fällungsvorgang selbst zu beschreiben:

Versetzt man eine kochend heisse, ammoniakalische und ammoniumsalzhaltige Phosphorsäurelösung mit einer Magnesiumchloridlösung, so fällt zuerst ein voluminöser, amorpher Niederschlag aus, der sich allmählich in einen sehr dichten, kristallinischen umwandelt. Wenn die Fällung langsam erfolgt, wie es bei sehr verdünnten Phosphorsäurelösungen oder bei sehr langsamem Zutröpfeln der Magnesiumlösung geschieht, kommt die amorphe Niederschlagsform gar nicht zum Vorschein; versetzt man dagegen eine konzentrierte Phosphorsäurelösung schnell mit einem Magnesiumüberschuss, so geht der voluminöse Niederschlag, besonders wenn man die Flüssigkeit nicht ununterbrochen schüttelt, sehr langsam in die dichte Form über. Dieses ist nur ein weiteres Beispiel der Tatsache, dass sich die beständigste, schwerlöslichste — hier kristallinische — Form nicht sofort bildet, und dass die Löslichkeit einer Verbindung in Wasser grösser ist als bei Gegenwart eines ihrer Ionen, weshalb die Umformung am schnellsten erfolgt, wenn die Magnesiumlösung langsam hinzugefügt wird. Auch die Ammoniakkonzentration beeinflusst in der gleichen Weise. Die kleinen Kristalle haften zwar an der Gefässwand; sie sind jedoch mittels einer Federfahne leicht loszumachen. Der pulverigen Beschaffenheit des Niederschlags wegen erfolgt das Auswaschen im Tiegel mit Platinschwammfilter sehr schnell und sicher, wie auch bei Verwendung von Papierfiltern das Verbrennen der Filterkohlen; bei kalter Fällung erhält man dagegen den Niederschlag als einen festen, unaufschlämmbaren Kuchen, der oft Filterkohle einschliesst. Die Dichtigkeit des Niederschlags gestattet ferner das Arbeiten mit grösseren Mengen Phosphorsäure. Auch das aus heisser Lösung gefällte Magnesiumammoniumphosphat zeigt dieselbe Glüherscheinung, die zuerst von O. Popp[1]) beobachtet worden ist.

Das Glühen über dem Gebläse verursacht bei den richtig zusammengesetzten Niederschlägen Verluste, die höchstens einige Zehntel Milligramme betragen; bei Verwendung eines kräftigen Bunsenbrenners erreicht man eben so zuverlässige Resultate; ich habe jedoch in der Regel das Gebläse angewandt.

Noch soll erwähnt sein, dass die Niederschläge nur Spuren von Molybdänsäure enthalten.

---

[1]) Chem. Zentralblatt 1870, S. 386.

ammoniakalischer Lösung nicht mehr so allgemein benutzt wird; die zweimalige Fällung, sowie auch das Verfahren H. Neubauer's[1]) sind so zeitraubend, dass diese Methoden nicht Aussicht haben, sich einzubürgern, besonders in solchen Laboratorien, wo es sich um viele Phosphorsäurebestimmungen handelt. H. Neubauer hat indessen auch gefunden, dass das erste Verfahren einen nicht kontrollierbaren Fehler in sich schliesst wegen der Neigung zur Bildung variierender Mengen von Trimagnesiumphosphat, und da auch die veröffentlichten Ergebnisse vergleichender Untersuchungen desselben Phosphats nach derselben Methode durchgehends recht augenfällige Nichtübereinstimmungen ergeben haben, kann die Phosphorsäureanalysenfrage gegenwärtig nicht als durchaus befriedigend gelöst angesehen werden.

Die von mir angestellten Versuche haben auch erwiesen, dass man an die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmungen in ihrer jetzigen Ausführung keine grossen Ansprüche stellen darf, was um so mehr bedauernswert ist, als Analysen nach diesen im allgemeinen mit recht bedeutendem Vertrauen aufgenommenen Methoden oft als Grundlage der Wertbestimmung grosser Partieen von Phosphaten benutzt werden.

Deshalb versuchte ich, die Fällungsbedingungen zu ändern, und beschloss, den Einfluss einer Temperatursteigerung auf die Ergebnisse zu studieren. Die ersten Resultate waren sehr befriedigend, indem ich, durch ganz einfache Fällung der ammoniakalischen, nicht mit Salzsäure neutralisierten Lösung des Molybdänniederschlags mittels der ammoniakalischen Magnesiumlösung nach Erwärmung, bis eben einige Dampfblasen vom Boden der Kochflasche in die Höhe stiegen, die Zahlen 0,9994 und 1,0010 erhielt. Als ich aber später die Versuche wiederholte, war es mir nicht immer möglich, genaue Zahlen zu erreichen, durchgängig waren sie vielmehr zu hoch; deswegen griff ich die Aufgabe rationell an, indem ich die Versuche unter genauer Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse, sowie auch der übrigen Faktoren, ausführte, deren Einfluss von Bedeutung sein konnte, wie der Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe und des Zeitverlaufs zwischen Fällung und Filtrieren. In einem Punkte wich ich jedoch vom üblichen Verfahren ab, indem die ganze Ammoniak- und Chlorammoniummenge zu Anfang der Fällung mit Magnesiumchlorid gegenwärtig war, während sonst alle drei Substanzen gleichzeitig hinzugefügt werden. Dass dieses aber ohne Belang ist, davon habe ich mich später überzeugt.

---

1) Inaugural-Dissertation (1893); diese Zeitschrift **33**, 362.

Bevor die Ergebnisse mitgeteilt werden, ist noch der Fällung: gang selbst zu beschreiben:

Versetzt man eine kochend heisse, ammoniakalische und ammon salzhaltige Phosphorsäurelösung mit einer Magnesiumchloridlösung fällt zuerst ein voluminöser, amorpher Niederschlag aus, der sich allmä in einen sehr dichten, kristallinischen umwandelt. Wenn die Fä langsam erfolgt, wie es bei sehr verdünnten Phosphorsäurelösungen bei sehr langsamem Zutröpfeln der Magnesiumlösung geschieht, k die amorphe Niederschlagsform gar nicht zum Vorschein; versetzt dagegen eine konzentrierte Phosphorsäurelösung schnell mit einem nesiumüberschuss, so geht der voluminöse Niederschlag, besonders man die Flüssigkeit nicht ununterbrochen schüttelt, sehr langsa die dichte Form über. Dieses ist nur ein weiteres Beispiel der sache, dass sich die beständigste, schwerlöslichste — hier krista sche — Form nicht sofort bildet, und dass die Löslichkeit einer bindung in Wasser grösser ist als bei Gegenwart eines ihrer I weshalb die Umformung am schnellsten erfolgt, wenn die Magne lösung langsam hinzugefügt wird. Auch die Ammoniakkonzentr beeinflusst in der gleichen Weise. Die kleinen Kristalle haften an der Gefässwand; sie sind jedoch mittels einer Federfahne leicht zumachen. Der pulverigen Beschaffenheit des Niederschlags w erfolgt das Auswaschen im Tiegel mit Platinschwammfilter sehr sc und sicher, wie auch bei Verwendung von Papierfiltern das Verbre der Filterkohlen; bei kalter Fällung erhält man dagegen den Ni schlag als einen festen, unaufschlämmbaren Kuchen, der oft Filterl einschliesst. Die Dichtigkeit des Niederschlags gestattet ferner Arbeiten mit grösseren Mengen Phosphorsäure. Auch das aus he Lösung gefällte Magnesiumammoniumphosphat zeigt dieselbe Glühers nung, die zuerst von O. Popp[1]) beobachtet worden ist.

Das Glühen über dem Gebläse verursacht bei den richtig zusam gesetzten Niederschlägen Verluste, die höchstens einige Zehntel M gramme betragen; bei Verwendung eines kräftigen Bunsenbren erreicht man eben so zuverlässige Resultate; ich habe jedoch in Regel das Gebläse angewandt.

Noch soll erwähnt sein, dass die Niederschläge nur Spuren Molybdänsäure enthalten.

---

[1]) Chem. Zentralblatt 1870, S. 386.

B. Bei Nichtanwesenheit von Ammoniummolybdat.

Die Phosphorsalzlösung wurde in einer Kochflasche mit bekannten Mengen von Chlorammonium, Ammoniak und eventuell Wasser versetzt, die Flasche mit einem Uhrglas bedeckt, die Flüssigkeit bis zu eben eintretender Dampfblasenentwickelung erhitzt und die Magnesiumchloridlösung hinzugefügt. Während der Kühlung wurde die Flüssigkeit öfters geschüttelt.

Das Schema war vor dem Beginn der Versuche angefertigt, und wenn sich aus einer gefundenen Zahl schliessen liess, dass weitere Versuche zu hohe, zu niedrige oder richtige Werte geben mussten, wurden die entsprechenden Rubriken entsprechend mit +, ÷ oder 0 ausgefüllt.

Die Zeiten von der Fällung bis zur Filtrierung, 4 und 24 Stunden, wurden gewählt, weil es ungefähr 4 Stunden dauert, ehe die Flüssigkeit die Temperatur der Umgebung erreicht hat, und weil es üblich ist, den Niederschlag am nächsten Tage abzufiltrieren.

Die Ergebnisse zeigt die umstehende Tabelle; das Gesamtvolum betrug 50 *l*.

Es zeigte sich, dass man die verschiedenen Faktoren recht bedeutend variieren und dennoch Resultate erhalten kann, die innerhalb der Genauigkeitsgrenzen liegen, die ich gewählt habe (0,9987—1,0013). Die starken Linien auf dem Schema geben diese Grenzen an. Man darf jedoch nicht einen allzu grossen Magnesiumüberschuss verwenden, besonders nicht bei grossen Ammoniak- und kleinen Chlorammonium-Konzentrationen, weil in solchem Falle die Ergebnisse zu hoch ausfallen.

Andererseits sind die Ergebnisse bei kleinem Magnesiumüberschuss, grossem Chlorammonium- und kleinem Ammoniakgehalt geneigt, zu niedrig zu werden. Um dieses deutlicher zu zeigen, sind hier noch zwei Versuche angeführt, die mit 0,2 $MgCl_2$-Überschuss, 78 NH_4Cl und 50, beziehungsweise 12,5 NH_3 ausgeführt wurden. Der erste ergab 1,0003, der zweite dagegen nur 0,9959. Dies ist ein weiteres Beispiel des Rückgangs der OH'-Konzentration bei Gegenwart vieler $NH_4^{\cdot}$-Ionen mit daraus folgender hydrolytischer Zersetzung des Magnesiumammoniumphosphats.

Die Verschiedenheiten zwischen den 4- und 24-stündigen Versuchen werden später (unter D) besprochen.

			4-stündiges Stehen.							24-stündiges Stehen.									
NH_3	NH_4Cl	$MgCl_2$ →	0,05	0.10	0.20	0,40	0,80	1,60	3,20	0,05	0,10	0,20	0,40	0.80	1,60	3.20	$MgCl_2$ ←	NH_4Cl	NH_3
50	5	s. Z.	0,9984	0,9997	0	1,0013	+	+	+	0	1,0016	1,0025	+	+	+	+	s. Z.	5	50
		l. Z.	÷	0.9991	0	1.0000	1,0038	+	+	1,0003	0	0,9991	1.0013	+	+	+	l. Z.		
	10	s. Z.	0.9969	0,9984	0	0	1,0007	+	+	0	0	1,0010	1,0025	+	+	+	s. Z.	10	
		l. Z.	÷	÷	0	0	0	1.0019	+	0	0	0	0	1.0031	+	+	l. Z.		
	20	s. Z.	0,9991	0	0	0	1,0019	+	+	0	0	0	0,9987	+	+	1,0188	s. Z.	20	
		l. Z.	0.9984	0,9991	0	0	0	1,0013	1,0060	0	0	0	0	0,9997	+	+	l. Z.		
25	5	s. Z.	0,9975	0	0	0	+	+	+	1,0000	0	1,0010	1,0022	+	+	+	s. Z.	5	25
		l. Z.	÷	0,9991	0	0	1,0044	+	+	0,9997	0	0	0	+	+	+	l. Z.		
	10	s. Z.	÷	0	0	0	0	+	+	0	0	0	1,0013	1,0019	+	+	s. Z.	10	
		l. Z.	÷	0	0	0	0	1.0019	+	0,9997	0	0	0	1,0010	+	+	l. Z.		
	20	s. Z.	0,9984	0	0	0	0	1,0007	1,0028	0	0	0	0	0	1,0007	+	s. Z.	20	
		l. Z.	÷	1,0003	0	0	0	0	1.0000	0,9994	0	0	0	0	0,9987	1.0038	l. Z.		
12.5	5	s. Z.	0.9969	0,9975	1,0003	1,0000	1,0019	+	+	0.9975	1,0007	0	1.0019	1.0025	+	+	s. Z.	5	12,5
		l. Z.	÷	÷	1,0000	0	0.9997	1,0035	1,0188	÷	0,9997	0	1,0010	1,0019	+	+	l. Z.		
	10	s. Z.	÷	0,9991	0	0	0	0,9994	+	0,9984	0	0	0	1,0008	1,0028	+	s. Z.	10	
		l. Z.	÷	÷	0	0	0	0,9987	1,0038	÷	0	0	0	0	1,0013	+	l. Z.		
	20	s. Z.	0,9972	0	0	0	0	0	1,0013	1,0013	0	0	0	0	1,0000	1,0047	s. Z.	20	
		l. Z.	÷	0,9984	0	0	0	0	0	0,9981	0	0	0	0	0	1,0010	l. Z.		

Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung.

Ganz entsprechende Versuche führte ich mit kalten Flüssigkeiten s, wobei solche gewählt wurden, die, wenn kochend gefällt, gute sultate ergeben hatten.

Die Ergebnisse waren die folgenden, wobei das Gesamtvolum 50 *l* rug:

$MgCl_2$ →			0,1		0,2		0,4		3,2	
NH_3	NH_4Cl	Stunden →	4	24	4	24	4	24	4	24
50	5	s. Z.	1.0031	—	—	—	1,0107	—	—	—
		l. Z.	—	—	—	—	0,9972	0.9987	—	—
	20	s. Z.	—	—	1.0022	1.0013	—	—	—	—
		l. Z.	—	—	0.9934	0,9937	—	—	—	—
12,5	5	s. Z.	—	—	1,0025	1.0019	—	—	—	—
		l. Z.	—	—	0.9975	0,9987	—	—	—	—
	20	s. Z.	0.9991	—	—	—	—	—	1,0072	—
		l. Z.	—	—	—	—	—	—	0,9978	0,9975

Die Schwankungen der Zahlen sind hier weit grösser als bei den ntsprechenden Versuchen mit Fällung aus kochender Lösung; durchgängig sind die durch schnelles Versetzen mit der Magnesiumlösung rmittelten Zahlen zu hoch, die durch langsames dagegen zu niedrig, nd die allermeisten liegen ausserhalb der zulässigen Genauigkeitsrenzen. Ferner sind die Ergebnisse der 24-stündigen Versuche in der legel besser als die der 4-stündigen, was darauf deuten kann, dass zuerst alze unrichtiger Zusammensetzung mitfallen, die beim Stehen Neigung aben, in $MgNH_4PO_4$ überzugehen, was jedoch nur ausnahmsweise reicht wird.

D. Bei Anwesenheit von Ammoniummolybdat.

In ähnlicher Weise sind ferner Versuche angestellt worden bei Zusatz n ammoniakalischen Molybdänlösungen, und zwar in solchen Mengen, ss das Verhältnis 1 H_3PO_4 ∼ 12 MoO_3 erreicht wurde, wie bei Lösung s Molybdänniederschlags in Ammoniak. Die Hälfte der Versuche ist ne Chlorammoniumzugabe ausgeführt, und das Volum betrug überall 50 *l*.

			4-stündiges Stehen.							24-stündiges Stehen.						
NH_3	NH_4Cl	$MgCl_2$ →	0,05	0,10	0,20	0,40	0,80	1,60	3,20	0,05	0,10	0,20	0,40	0,80	1,60	3,20
50	0	s. Z.	0,9997	0	0	1,0010	1,0038	+	+	0	0,9997	1,0035	1,0022	+	+	+
		l. Z.	0,9991	0	0	0	0,9987	1,0031	+	0	0	0	0,9987	+	+	+
	20	s. Z.	0,9987	0,9991	0	1,0003	1,0028	+	+	0	1,0003	1,0019	+	+	+	+
		l. Z.	÷	÷	0,9984	0,9991	0	1,0003	1,0000	0,9975	0,9975	0,9987	0,9991	1,0016	+	+
25	0	s. Z.	0	0	0	1,0013	1,0041	+	+	0	1,0007	+	+	+	+	+
		l. Z.	÷	1,0003	0	0	0	+	+	0	0	0	0	+	+	+
	20	s. Z.	÷	÷	0	0	1,0013	+	+	0,9987	0	1,0013	+	+	+	+
		l. Z.	÷	÷	÷	0	0	0	0	÷	÷	÷	0	0	0	+
12,5	0	s. Z.	0,9984	0,9994	0	0,9991	0,9997	+	+	1,0000	1,0019	1,0022	+	+	+	+
		l. Z.	÷	0,9981	0,9987	0	0,9997	1,0016	+	0,9984	1,0013	0,9997	1,0047	+	+	+
	20	s. Z.	0,9972	0,9975	0,9987	0	0,9994	1,0031	+	0,9969	0,9997	1,0010	1,0016	+	+	1,0085
		l. Z.	÷	÷	0,9966	0,9975	1,0000	0,9994	1,0000	÷	÷	÷	0,9984	0,9997	0	0,9994

Bei geringem Magnesiumüberschuss sind hier die Zahlen geneigter, iedrig auszufallen, als wenn Ammoniummolybdat nicht gegenwärtig der Neutralitätspunkt ist aber auch noch mehr verwischt, wenn hier sowohl eine schwache Säure als eine schwache Base vorhanden Das Feld, in welchem sich die richtigen Werte befinden, ist nfalls bei den chlorammoniumhaltigen Versuchen noch so gross, dass tunlich ist, besonders bei langsamem Versetzen mit der Magnesiumıng. die Konzentrationsverhältnisse — selbst bei unbekannten sphorsäuremengen — innerhalb der erforderlichen Grenzen zu halten; in in der zur Lösung des Molybdänniederschlags nötigen Ammoniakige hat man einen guten Anhaltspunkt zur Schätzung der vorıdenen Phosphorsäuremenge.

Sowohl hier als in der früheren Versuchsreihe, Seite 282, fallen Ergebnisse durchgängig bei den Versuchen höher aus, bei welchen die gnesiumniederschläge nach 24-stündigem Stehen abfiltriert wurden, bei den 4-stündigen. Dieses rührt von einem Umstand her, den ich t gegen den Abschluss dieser Versuche entdeckte, indem ich die Bechtung machte, dass es schwer ins Gewicht fällt, ob man die Flüssig- während der Abkühlung oftmals schüttelt oder nicht, und bei den stündigen Versuchen ist nicht besonders häufig geschüttelt worden. Desen sind noch folgende Versuche ausgeführt worden, woraus deutlich orgeht, dass der Unterschied zwischen den beiden Reihen so gut wie ig verschwindet, wenn man diese Vorsichtsmafsregel berücksichtigt.

Die erste Zahl in jeder Rubrik gibt den Wert an, der ohne oftges Schütteln gefunden ist, die zweite den, der bei häufigem itteln, besonders während der ersten Stunde nach der Fällung, gelen ist, und ferner sind die Ergebnisse der entsprechenden 4-stünn Versuche unten in den Rubriken in Klammern angeführt.

Schnelle Magnesiumzugabe, 24-stündiges Stehen.

NH_3	NH_4Cl	0,2 $MgCl_2$	0,4 $MgCl_2$	0,8 $MgCl_2$
50	0	1,0035 0,9994 ($<$ 1,0010)	1,0022 1,0010 (1,0010)	—
	20	—	$>$ 1,0019 1,0013 (1,0003)	—
12,5	0	1,0022 0,9987 (zirka 0,9991)	—	$>$ 1,0022 0,9987 × (0,9997)
	20	—	—	$>$ 1,0016 1,0010 (0,9994)

Es scheint auch nicht von Belang zu sein, ob vor dem Filtrieren noch ein längeres Stehen stattfindet; denn als ich den letztangeführten Versuch (untere Rubrik, rechts) wiederholte, erhielt ich nach 7-tägigem Stehen genau dieselbe Zahl wie nach 24-stündigem Stehen, also 1,0010.

Dass die Ergebnisse mehr vom Schütteln als von der Zeitdauer des Stehens beeinflusst werden, geht aus einem 4-stündigen Versuch hervor, der, in gewöhnlicher Weise ausgeführt, 0,9997 ergeben hatte, ohne besonderes Schütteln dagegen 1,0069 gab (der mit × markierte Versuch).

Dieser Unterschied tritt jedoch nur besonders hervor, wenn man mit der Magnesiumlösung schnell versetzt; denn beim langsamen Versetzen tritt der Niederschlag, schon bevor das Zutröpfeln beendigt ist, in der dichten, kristallinischen Form auf (siehe auch Seite 280).

Es ist wohl kaum notwendig, zu bemerken, dass hier die gewöhnlichen mechanischen Rührapparate gute Dienste leisten können, um die Flüssigkeit in Bewegung zu halten.

E. Entsprechende Fällungsversuche aus kalter Lösung.

Auch hier gebe ich einige Versuche wieder, die unter denselben Bedingungen, nur heiss gefällt, richtige Werte ergeben hatten.

4-stündiges Stehen.

NH_3	NH_4Cl	0,4 $MgCl_2$	0,8 $MgCl_2$	3,2 $MgCl_2$
50	0	s. Z. 1,0166	l. Z. 0,9966	—
	20	s. Z. 1,0132	—	l. Z. 0,9940
12,5	20	s. Z. 1,0207	l. Z. {0,9916 0,9884	—

Die zwei Zahlen beim letzten Versuch sind nach dem Glühen auf dem Bunsenbrenner, beziehungsweise auf dem Gebläse, gefunden.

Die Abweichungen vom wirklichen Gehalt sind meistenteils sehr gross, und die Schnelligkeit des Magnesiumzusatzes beeinflusst in solchem Grade die Ergebnisse, dass es höchst verständlich ist, weshalb man oft erhebliche Unterschiede im Befund verschiedener Analytiker bei der Untersuchung desselben Phosphats nach einer der gewöhnlichen Methoden

; es muss ferner betont werden, dass, wenn auch mehrere Phos-
äureanalysen beinahe die gleichen Resultate gegeben haben, die
ichung des gefundenen Mittelwertes vom wirklichen Gehalt dennoch
chtlich sein kann.

F. Abschliessende Fällungsversuche.

Auf den oben besprochenen Versuchen fussend, habe ich eine
ngsmethode ausgearbeitet, die ich innerhalb der Genauigkeits-
zen, die ich gewählt habe, für zuverlässig halte, und mit Ver-
lung dieser Methode sind die unten angeführten Versuche ange-
. Da es keinen Zweck hat. wesentlich mehr Ammoniak als das
Lösung des Molybdänniederschlags notwendige zu verwenden, habe
eine neutrale Magnesiumlösung (Kapitel I, Seite 276) benutzt, die
der Einfachheit wegen chlorammoniumhaltig gemacht habe und
ge folgendes Verfahren vor:

Man löse den durch Dekantation ausgewaschenen Molybdännieder-
g in einer 2,5-prozentigen Ammoniakflüssigkeit, deren Menge so
emessen ist, dass bei Niederschlägen, die zirka 0,2 *g* P_2O_5 ent-
n. ungefähr 100 *cc*, bei kleineren Niederschlägen entsprechend
ger zur Verwendung kommen; hält man das Auswaschen des Filters
für genügend, so ist noch mit kleinen Wassermengen zu waschen.
ammoniakalische Lösung wird im bedeckten Gefäss bis zum eben
etenden Blasenwerfen erhitzt und bei grösseren Phosphorsäuremengen
15 bis 20 *cc* der neutralen Magnesiumlösung tropfenweise unter
hütteln versetzt, bei kleineren nehme man entsprechend weniger,
fähr $^1/_5$ der verwendeten Menge Ammoniaklösung (10 *cc* der Mag-
mlösung können eben 0,274 *g* $Mg_2P_2O_7$ ausfällen, die 0,175 *g* P_2O_5
rechen). Während der Abkühlung muss man häufig schütteln, be-
rs bis der Niederschlag dicht kristallinisch geworden ist, und man
rt nach mindestens 4-stündigem Stehen, aber auch beim Stehen
Nacht werden eben so gute Resultate erzielt. Das weitere Ver-
n ist wie üblich: Nach sorgfältigem Auswaschen mit 2,5-prozentigem
oniak, wobei man darauf achten muss, die an der Gefässwand fest-
den Kristalle loszumachen, wird der Niederschlag getrocknet, ge-
und gewogen. Das Glühen auf dem Gebläse ist bei Verwendung
Tiegels mit Platinschwammfilter nicht notwendig.

In dieser Weise sind durch direkte Magnesiumfällung folge Zahlen erhalten worden:

$MgCl_2$	NH_4Cl	NH_3	Volum	Stehen, Stunden	Gefundene Phosphorsäure
0,3	14,7	28	24	4	0.9991
0,3	14.7	26	31	4	0,9987
7,6	98	205	227	24	1.0028

Der letzte Versuch gibt trotz der sehr abnormen Fällungsb dingungen (es wurde $^1/_5$ der gewöhnlichen Phosphorsäuremenge m 100 *cc* 2-prozentigem Ammoniak versetzt und mit 20 *cc* der Magnesiu lösung gefällt) ein verhältnismäfsig gutes Resultat.

Weiter sind mehrere Versuche ohne Messung der Konzentration ausgeführt worden, und diese gaben auch Zahlen, die der Genauigk 1 : 1000 entsprachen.

Mit vorausgehender Molybdänfällung wurden folgende Ergebni erhalten:

$MgCl_2$	NH_4Cl	NH_3	Volum	Stehen, Stunden	Gefundene Phosphorsäure
0,7	19,6	27,3	42	24	0.9991
0,7	19,6	27,3	42	4	0,9994
0,3	14,7	17,0	47	4	0,9997
0.3	14,7	27,3	40	24	0,9997
0,7	19,6	27,3	42	4	1,0010
0,7	19,6	27,3	42	24	1.0010

Endlich wurde noch eine Reihe von Bestimmungen vorgenomm die mit varriierenden Mengen von Phosphorsäure und annähernd e sprechenden Änderungen der Mengen der anderen Stoffe ausgeführt wurd jedoch ohne Messung der Konzentrationen.

Die gewöhnliche Phosphorsäuremenge ist gleich 1 gesetzt.

Phosphorsäure zugesetzt	Phosphorsäure gefunden (Die zugesetzte Menge = 1 gerechnet)	Magnesium-pyrophosphat Differenz *g*
1,0	1,0002	+ 0,00007
0,6	0,9983	÷ 0,00033
0,5	0,9991	÷ 0,00015
0,4	1,0003	+ 0,00003
0,3	0,9968	÷ 0,00030
0,2	1,0003	+ 0,00002
0,1	0,9975	÷ 0,00008

Die grössten Abweichungen betragen 0,00033 *g*, während ich als e zulässige ± 0,0004 *g* gesetzt habe (Kapitel I, Seite 278). Die Ver-iltniszahlen liegen hier, der geringeren Gewichtsmengen wegen, nicht mer zwischen den gestatteten Grenzen, die Übereinstimmungen sind ier durchaus befriedigend.

III. Die Molybdänfällung.

Aus praktischen Gründen habe ich eine konzentriertere Molybdän-sung als die übliche verwendet (Kapitel I, Seite 276), von welcher wa 61 *cc* zur Fällung von 0,2 *g* P_2O_5 genügen sollen (aus dem Ver-iltnis 1 P ∼ 12 Mo berechnet).

Bei Analysen praktischer Art gilt es, die möglichst kurze Zeit id den möglichst kleinen Überschuss von Molybdänlösung zur quan-tativen Fällung der Phosphorsäure zu verwenden, wobei auch das Mit-sfällen nachteiliger Stoffe möglichst zu vermeiden ist.

Weil eine Temperatursteigerung die Reaktionsgeschwindigkeit sehr eschleunigt, lässt sich die quantitative Fällung der Phosphorsäure bei iedehitze mit einem geringen Molybdänüberschuss in kurzer Zeit be-erkstelligen; hierbei fällt jedoch bei Gegenwart von Kieselsäure auch iese aus, während Salzsäure eine Chlorentwickelung veranlasst. Fällung ei Zimmertemperatur mit darauf folgendem Stehen über Nacht oder altem Ausrühren fordert grössere Molybdänmengen, wobei es auch icht möglich ist, die Bedingungen genau zu präzisieren, wenn nicht hermostaten benutzt werden. Deswegen habe ich nach der Fällung

eine Erwärmung in einem auf 50° erwärmten Wasserbad während 10 Minuten unter wiederholtem Umschütteln vorgenommen und die bei Gegenwart verschiedener Stoffe notwendigen Mengen der Molybdänlösung festgestellt. Die Abkühlung wurde durch viertelstündiges Einsenken in kaltes Wasser bewerkstelligt, aber auch bei längerem Stehen in der Luft wird dasselbe Resultat erreicht.

Wenn die Molybdänfällung in dieser Weise ausgeführt wird, hat sich ergeben, dass bei reinen Phosphorsalzlösungen ein Überschuss von 0,06 Molen MoO_3 pro Liter Gesamtflüssigkeit zur quantitativen Fällung der Phosphorsäure genügt, während bei Gegenwart grösserer Mengen verschiedener Säuren eine Steigerung des Molybdänüberschusses erforderlich ist: ich habe ihn bis auf 0,14 Molen gesteigert.

Weil ich besonders die Verhältnisse bei den Düngeranalysen ins Auge gefasst habe, sind keine Versuche mit überaus grossen Mengen der verschiedenen Stoffe angestellt worden: in solchen Fällen, zum Beispiel bei Bodenanalysen, ist vielleicht doppelte Molybdänfällung oder Zitratfällung der ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlags erforderlich.

Die Stoffe, die ich als »Verunreinigungen« der Phosphorsalzlösung zugesetzt habe, waren die folgenden:

Salpetersäure	Kalziumchlorid
Salzsäure	Kaliumaluminiumsulfat
Schwefelsäure	Ferrichlorid
Ammoniumsulfat	Natriumsilikat
Zitronensäure	Arsensäure.

Unter der Voraussetzung, dass auf 1 H_3PO_4 12 MoO_3 ausfallen, entsprechen die in der folgenden Versuchsreihe angeführten Molybdänsäuremengen einem Überschuss an MoO_3 von 0,06, beziehungsweise 0,14 Molen pro Liter. Weiter bedeuten

v. vollständige Fällung der Phosphorsäure und
u. unvollständige » » »

und bei den mit * bezeichneten Versuchen ist die Phosphorsäuremenge der Molybdänniederschläge als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt, wodurch Zahlen von 0,9991 bis 1,0007 gefunden wurden, somit Werte, die innerhalb der von mir gewählten Genauigkeitsgrenzen liegen.

Die Ergebnisse waren, als Molen auf 1 Mol H_3PO_4 berechnet, [fol]gende:

Zugesetzte Molybdänsäure	14,4	19,2
Freie HNO_3, von der Molybdänlösung herrührend .	78	105
Gesamtvolum, Liter	44	52

Bei Zusatz von:

HNO_3	12,5	v.	
	25	u.	
	50	u.	v.
HCl	5	v.	
	10	u.	
	20	u.	v.
HCl	20,2, HNO_3 5,3 (Königswasser)		v.
H_2SO_4	3,2	v.	
	6,4	u.	v.
	12,8	u.	v.
	25,7	u.	v.
	31,1	u.	u.
$(NH_4)_2SO_4$	39		v.×
	64 . . . . Bei 37° während 24 Stunden		v.×
Zitronen-säure	1,66	u.	v.×
	3,32		v.
$CaCl_2$	3,7, HNO_3 3,2		v.×
Alaun	1,47, HNO_3 6,4		v.×
$FeCl_3$	1.38, HNO_3 6,4 (Im $Mg_2P_2O_7$ waren 0,0002 g Fe_2O_3 oder $^1/_{1600}$ des Gew.)	v.	v.×
SiO_2	0.57 . . . . (Kalte Molybdänfällung. Stehen über Nacht.)		v.×
	0,57		v.×
	1,00		v.×
SiO_2	0,62, $FeCl_3$ 1,38, Zitronensäure 1,66 .		v.×
$CaCl_2$	0,98, SiO_2 0,62, $FeCl_3$ 1,38, Zitronensäure 1,66		v.×

Hieraus ergibt sich, dass bei Fällung mit dem geringen Überschuss [an] Molybdänlösung nur kleine Mengen von freien Säuren gegenwärtig [se]in dürfen. Beim grossen Molybdänüberschuss können die Mengen der [frei]en Säuren bedeutend erhöht werden, ohne nachteilig zu wirken;

ferner zeigt es sich, dass weder Kieselsäure noch Eisen, Aluminium oder Kalzium in die Niederschläge in solchen Mengen eintreten, dass die Ergebnisse hierdurch zu ungenau werden.

Die Arsensäure wird unter diesen Verhältnissen nur höchst unvollständig gefällt: bei einem Versuch mit der grossen Molybdänmenge wurde nur $^1/_{31}$ der zugesetzten Arsensäuremenge gefunden, und erst bei stärkerem Erhitzen fiel der grösste Teil des Ammoniumarsenomolybdats aus. Die Arsensäure tritt jedoch in beträchtlicheren Mengen, obwohl lange nicht quantitativ, in den Phosphormolybdänniederschlag ein. Drei Versuche, die auf 1 Mol H_3PO_4 die folgenden Molenzahlen von Arsensäure enthielten und die mit der geringen Molybdänmenge gefällt wurden, gaben:

Arsensäure	
Zugesetzt	Gefunden
0,0033	0,0013
0,0066	0,0029
0,0143	0,0040

Im allgemeinen berechnen sich die bei neutralen und sauren Phosphatlösungen zu verwendenden Kubikzentimeter der Molybdänlösung aus folgenden Formeln:

$$x_1 = 0{,}12a + 345p \qquad x_2 = 0{,}34a + 412p$$

$x = cc$ der Molybdänlösung

$a = cc$ der Phosphatlösung

$p = g$ P_2O_5.

Ein wesentlich grösserer Überschuss an Molybdänlösung ist nur ausnahmsweise nachteilig, stets aber unnötig und kostspielig.

Zum Auswaschen des Molybdänniederschlags habe ich das Dekantierverfahren mittels einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung (1 % HNO_3, 5 % NH_4NO_3) verwendet, weil die Löslichkeit des Ammoniumphosphomolybdats in dieser Flüssigkeit geringer ist als die in Wasser, verdünnter Salpetersäure oder neutraler Ammoniumnitratlösung: man kann jedoch auch kaltes Wasser benutzen; in diesem Falle ist aber der Niederschlag bisweilen zum Durchgehen durch das Filter geneigt. Bei Gegenwart von Metallverbindungen ist wahrscheinlich auch eine saure Waschflüssigkeit zu bevorzugen.

ach zehnmaligem Dekantieren mit je 20—25 *cc* der Lösung sind lösten Stoffe praktisch entfernt.

IV. Die Zitratfällungsmethode.

A. Ohne Zusatz fremder Stoffe.

) Fällung der Phosphorsäure aus kalter Lösung.

ie angestellten Versuche sind wie früher unter Kenntnis aller ntrationsverhältnisse ausgeführt. Es wurde also die Phosphorsalz- mit der nach Märcker üblichen Menge Ammoniumzitrat ver- ınd nach einer eventuellen Chlorammoniumzugabe wurden Ammoniak lagnesiumchlorid hinzugefügt.

uf ein Mol H_3PO_4 betrug das Gesamtvolum 50 *l*. es waren Iolen Ammoniumzitrat gegenwärtig, die Niederschläge wurden nach digem Stehen abfiltriert und die Flüssigkeiten während des Stehens holt geschüttelt.

NH_4Cl	NH_3	0,8 $MgCl_2$	1,6 $MgCl_2$	3,2 $MgCl_2$
0	50	s. Z. 0,9922	s. Z. 1,0047	—
	25	s. Z. 0,9944	s. Z. 1,0003 l. Z. 0,9966×	s. Z. 1,0050
20	25	—	—	s. Z. 1,0053 l. Z. 0,9944

s ergibt sich, dass ein Magnesiumüberschuss von 0,8 Molen pro u gering ist, um die Fällung vollständig zu machen, und dass die Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe von grossem Belang shalb die Methode keine zuverlässige ist.

ei dem mit × bezeichneten Versuch habe ich eine Magnesium- mung im geglühten Niederschlag ausgeführt, die eine vollständige g der Phosphorsäure ergab: es fällt somit bei schneller Zugabe agnesiumchloridlösung etwas $Mg_3(PO_4)_2$, bei langsamer dagegen $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$.

) Fällung der Phosphorsäure aus heisser Lösung.

enau wie oben habe ich eine Versuchsreihe ausgeführt; nur ı die Lösungen vor dem Magnesiumzusatz bis zu eben eintreten- Blasenwerfen erhitzt, und die Flüssigkeiten standen 4 Stunden oftmaligem Umschütteln da. In dieser Weise entsteht der Nieder- nicht sofort; er kommt erst nach Umschütteln während einiger

Zeit zum Vorschein, ist ziemlich grosskristallinisch und haftet an der Gefässwand ziemlich fest, weshalb auf deren Reinigung mit einer Federfahne die Aufmerksamkeit zu lenken ist: beim Glühen auf dem Gebläse vermindert sich das Gewicht nur um wenige Zehntelmilligramme.

So wurden die folgenden Zahlen erzielt:

NH_4Cl	NH_3	0,8 $MgCl_2$	1,6 $MgCl_2$	3,2 $MgCl_2$
0	50	s. Z. 0,9962	—	s. Z. 1,0003
	25	—	l. Z. 0,9991	—
20	50	—	—	s. Z. 0,9991
	25	s. Z. 0,9894	s. Z. 0,9991	s. Z. 0,9987 l. Z. 1.0000

In dieser Weise ausgeführt, liefert die Zitratfällungsmethode, wie man sieht, zuverlässige Resultate, wenn der Magnesiumüberschuss zum wenigsten 1,6 Molen pro 50 *l* beträgt: ferner beeinflusst die Geschwindigkeit der Magnesiumzugabe die Ergebnisse nicht.

c) Abschliessende Fällungsversuche.

Nach den obenstehenden Ergebnissen schlage ich folgendes Verfahren vor:

50 *cc* der Phosphatlösung werden mit 25 *cc* der Ammoniumzitratlösung (Kapitel I, S. 277) und 25 *cc* einer 10-prozentigen Ammoniakflüssigkeit versetzt und im bedeckten Gefäss bis zum Blasenwerfen erhitzt, wonach 30 *cc* der neutralen Magnesiumlösung eingegossen werden. Die Flüssigkeit wird wiederholt geschüttelt und nach mindestens vierstündigem Stehen filtriert. Die weitere Behandlung ist die übliche.

Mit verschiedenen Mengen Phosphorsäure, übrigens aber unter den oben genannten Fällungsbedingungen, wurde gefunden:

Stehen, Stunden	Phosphorsäure Zugesetzt	Phosphorsäure Gefunden. (Die zugesetzte Menge 1 gerechnet)	Magnesiumpyrophosphat Differenz *g*
4	1,0	In vier Versuchen 0,9991—0,9997	÷ 0,0003—0,0001
4	0,6	0,9987	÷ 0,00024
4	0,4	0,9965	÷ 0,00046
4	0,2	0,9941	÷ 0,00038
24	0,2	In zwei Versuchen 1,0003 und 0,9987	+ 0,00002 und ÷ 0,00008

Wie ersichtlich, ist die Fällung bei den kleinen Phosphorsäure-
iengen nach 4-stündigem Stehen kaum beendet, und in diesem Falle
t Stehen über Nacht somit ratsam.

Ferner soll erwähnt werden, dass bei einer Steigerung des Ammonium-
tratgehalts eine entsprechende Vergrösserung des Magnesiumüber-
chusses notwendig ist: so stellte es sich heraus, dass nach einem Zu-
itz von 30 *cc* Ammoniumzitratlösung (Konz. 11 Molen) und Fällung wie
ben mit 30 *cc* der neutralen Magnesiumlösung nur 0,9944 der zuge-
etzten Phosphorsäure gefunden wurden: bei einer Erhöhung der Menge
er Magnesiumlösung auf 40 *cc* (Magnesiumüberschuss 2,4 Molen) wurden
agegen 1,0007 gefunden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es möglich ist, die Phos-
horsäure mittels der Zitratmethode mit einer Genauigkeit von 1 : 1000
u bestimmen, wenn die Fällung heiss vorgenommen wird, der Über-
chuss an Magnesiumchlorid hinreichend gross ist, und das Stehen hin-
eichend lange dauert.

B. Bei Zusatz fremder Stoffe.

a) Bei Gegenwart von Kalziumchlorid.

Die erste Versuchsreihe wurde mit variierenden Kalziumchlorid-
engen ausgeführt, die Fällung erfolgte aus heisser Lösung, und die
iederschläge wurden nach vierstündigem Stehen abfiltriert.

Die Konzentrationen waren:

Ammoniumzitrat	9,15	Molen
Magnesiumchlorid	1,6	«
Ammoniak	25	«
Chlorammonium	29	«
Gesamtvolum	50 *l*.	

Molen $CaCl_2$	Gefundene Phosphorsäure
0,175	0,9991
0,35	0,9997
0,70	1,0035
1,40	Beim Erwärmen trübte sich die Flüssigkeit

Bei dieser Ammoniumzitratkonzentration lässt sich diese Fällungsmethode somit nur bei Gegenwart geringerer Mengen von Kalziumverbindungen verwenden.

Ferner wurde eine Reihe mit Zusatz von einer dem Salze $CaH_4(PO_4)_2$ ziemlich genau entsprechenden Menge Kalziumchlorid ausgeführt (bei dem ersten Versuch war jedoch nur die Hälfte dieser Menge gegenwärtig), und hier wurden ausserdem die in den Niederschlägen enthaltenen Kalziummengen ermittelt (siehe VI, A, 3. Seite 308).

Die Ammoniakkonzentration betrug überall 50 Molen, die übrigen Konzentrationen waren auf 1 Mol Phosphorsäure:

	1	2	3	4	5	6
	Heiss gefällt. 24-stündiges Stehen				Kalt gefällt. 3-stünd. Stehen	
					s. Z.	l. Z.
Kalziumchlorid	0,25	0.49	0,49	0,49	0,49	0,49
Ammoniumzitrat	9,15	9,15	11,0	11,0	11,0	11,0
Magnesiumchlorid	1,6	1,6	1,6	2,4	2.4	2.4
Ammoniumchlorid	29	29	29	39	39	39
Volum, Liter	51	51	53	56	56	56

Die Ergebnisse waren:

	1	2	3	4	5	6
Die aus dem Gewicht des Niederschlags gefundene H_3PO_4 . .	1,0016	1,0038	1,0013	1,0013	1.0041	1,0072
Die Kalziummengen der Niederschläge	0,0093	0,0311	0.0410	0,0180	0,0143	0,0653
Die wahren Phosphorsäuremengen	1,0003	0,9994	0.9955	0,9988	1,0021	0,9950

Die wahren Phosphorsäuremengen sind unter der Voraussetzung berechnet, dass das Kalzium als $Ca_2P_2O_7$ in den geglühten Niederschlägen enthalten ist (und somit wahrscheinlich als $CaNH_4PO_4$ gefällt ist), indem die Kalziummengen, mit $\frac{Ca_2P_2O_7 \div Mg_2P_2O_7}{Mg_2P_2O_7}$ multipliziert, von der gefundenen Phosphorsäure subtrahiert sind.

No. 1. Der kleinen Ca-Konzentration wegen enthält der Niederschlag die geringste Menge Kalzium, jedoch ist das Ergebnis ein wenig zu hoch: es wird aber bei Berücksichtigung des Kalziumgehalts verbessert.

No. 2. Hier ist mehr als dreimal so viel Kalzium in den Niederschlag eingetreten: das Ergebnis wird aber gut, wenn darauf Bezug genommen wird.

No. 3. Der Kalziumgehalt des Niederschlags ist noch grösser: die Fällung ist aber wegen der Vergrösserung der Ammoniumzitratkonzentration unvollständig (vergl. Seite 295).

No. 4. Weil hier sowohl die Konzentration des Ammoniumzitrats als die des Magnesiumsalzes vergrössert ist, ist die Fällung vollständig, und ferner ist die Kalziummenge des Niederschlags verringert.

No. 5 und 6. Diese Versuche erweisen wieder die Unzuverlässigkeit der kalten Fällung. Beim schnellen Zusatz der Magnesiumlösung tritt nicht sehr viel Kalzium in den Niederschlag ein, er enthält aber etwas Trimagnesiumphosphat, und das Ergebnis wird zu hoch: bei langsamer Zugabe der Magnesiumlösung tritt so viel Kalzium in den Niederschlag ein, dass die Bildung von ein wenig $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ garnicht zum Vorschein kommt. Dasselbe Verhältnis (höheres Ergebnis bei langsamer als bei schneller Fällung) hat sich bei der Analyse von reinem Monokalziumphosphat (Kapitel I, Seite 275) gezeigt, indem beim schnellen Zusatz 1,0065, beim langsamen aber 1,0095 gefunden wurde.

Die heisse Fällung ist somit auch bei Gegenwart von geringeren Kalziummengen besser als die kalte, jedoch ist die Erreichung einer Genauigkeit von 1 : 1000 nicht sicher, wenn nicht die Kalziummenge des Niederschlags ermittelt wird.

In Bezug auf die heisse Fällung ist noch zu erwähnen, dass sich die Flüssigkeit beim Sieden trübt: weil das Ziel des Erhitzens wesentlich eine Verzögerung der Fällung ist, ist Siedehitze nicht notwendig.

Eine sowohl theoretisch als praktisch beachtenswerte Erscheinung ist die Hinderung oder Verzögerung der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats bei Gegenwart grösserer Mengen Kalzium- (sowie auch Aluminium- und Ferri-) verbindungen.

Ich habe nur einige qualitative Versuche angestellt, bei welchen die kalt gemischten Flüssigkeiten nach halbstündigem Umschütteln geprüft wurden.

Auf 1 Mol Phosphorsäure betrug das Volum . 83 *l*
Die Ammoniakkonzentration . . . . 77 Molen
Die eventuelle Magnesiumkonzentration . . . 4,4 «
« « Chlorammoniumkonzentration . . 61 «

Ammonium-zitrat-konzentrat.	2,25 $CaCl_2$	4,5 $CaCl_2$	9,0 $CaCl_2$	18,0 $CaCl_2$
6,75	Wurden vor der Magnesiumzugabe getrübt			
13,5	Kristallin. Niederschlag	Schwache Trübung vor der Magnesiumzugabe. Wenige Kristalle	Kein Niederschlag	Schwache Trübung. Wenige Kristalle
27,0	Kristallin. Niederschlag	Kristallin. Niederschlag	Wenige Kristalle	Kein Niederschlag

Dieses Verhalten erklärt sich wahrscheinlich folgendermafsen: Kalziumionen (und besonders Aluminium- und Ferriionen) bilden in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumzitrat (und -tartrat) Komplexe, wodurch die Konzentrationen der Metallionen in solchem Grade vermindert werden, dass bei hinreichender Ammoniumzitratkonzentration das Löslichkeitsprodukt der Phosphate nicht erreicht wird. Diese Komplexe sind wahrscheinlich zweierlei Art, solche, die entstehen, wenn das Verhältnis Zitronensäure: Kalzium 0,75 bis 3 beträgt und zur weiteren Komplexbildung mit dem Phosphation fähig sind, und solche, die bei verhältnismäfsig grösseren Zitronensäuremengen entstehen (das Verhältnis Zitronensäure: Kalzium 6 oder darüber) und mit dem Phosphation nicht Komplexe bilden.

Im ersten Falle tritt mutmafslich ein Kalziumatom mit nur einer seiner Valenzen statt des Hydroxylwasserstoffs eines Molekels Zitronensäure ein, und die zweite Valenz ist zur Komplexbildung mit dem Phosphation fähig: im zweiten Falle ist das Kalziumatom mit beiden Valenzen statt des Hydroxylwasserstoffs zweier Molekeln Zitronensäure eingetreten, und die weitere Komplexbildung mit dem Phosphation ist verhindert.

b) Bei Gegenwart von Ferrichlorid und Kaliumaluminiumsulfat.

Die Konzentrationen betrugen:

Ammoniumzitrat . . . . . . 9,15 Molen
Magnesium . . . . 1,6 »
Ammoniumchlorid . . . . . 29 «

	1	2	3	4	5	6	7
	Heiss gefällt				Kalt gefällt		Heiss gefällt
					s. Z.	l. Z.	
Ferrichlorid . .	0,69	0,69	1,00	1,38	0,69	0,69	—
Alaun	—	—	—	—	—	—	0,74
Ammoniak . .	25	50	50	25	25	25	50
Volum, Liter .	50	51	51	50	47	47	51
Gefundene Phosphorsäure . .	1,0007	1,0007	1,0035	1,0056	1,0075	1,0069	1,0013
Fe_2O_3, kolorimetrisch im Niederschlag bestimmt . . .	—	0,0007	0,0015	—	—	—	—

Das Eisen in den Niederschlägen ist wahrscheinlich als Ferrioxyd gegenwärtig: denn dieselben sind gelblich gefärbt, und die Bestimmung stimmt unter dieser Voraussetzung besser, als wenn man $FePO_4$ annimmt. Diese Rechnungsweisen geben nämlich bei No. 2 und 3 0,9997 und 1.0013, beziehungsweise 1,0004 und 1,0030.

Wie ersichtlich, ist die heisse Fällung bei grösseren Mengen Ferrichlorid als 0.69 Molen nicht zuverlässig, während die kalte Fällung schon mit dieser Menge zu hohe Zahlen gibt.

Bei Gegenwart grosser Mengen von Ferrisalzen tritt dieselbe Erscheinung wie bei den Kalziumsalzen ein.

c) Bei Gegenwart von Ammoniumsulfat.

Weil die Niederschläge nie völlig kohlenfrei sind, habe ich die Angabe H. Neubauer's[1]) geprüft, nach welcher man durch Zusatz von 5 *g* Ammoniumsulfat rein weisse Glührückstände erreichen kann.

Seine Angabe hat sich bestätigt; die Glührückstände sind merkwürdigerweise schön weiss, und Schwefelsäure enthalten sie nicht, jedoch fallen die Ergebnisse zu hoch aus, und zwar in verschiedenem Grade, wie auch die Niederschläge beim Glühen auf dem Gebläse beträchtlich an Gewicht verlieren.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 678.

Von den drei angestellten Versuchen wurde bei No. 1 in gewöhnlicher Weise gefällt, nur waren 5 *g* Ammoniumsulfat in der zu fällenden Phosphorsalzlösung gelöst; bei den beiden anderen wurde mit einer Magnesiumlösung gefällt, die statt Chlorammonium 5 *g* Ammoniumsulfat enthielt. Die Fällung erfolgte in erhitzter Lösung.

Die Konzentrationen waren die gewöhnlichen, nur waren 13 Molen $(NH_4)_2SO_4$ gegenwärtig.

Die Ergebnisse waren:

	Nach dem Glühen auf dem	
	Bunsen-brenner	Gebläse
1	1,0097	1,0038
2	1,0103	1,0028
3	1,0060	1,0050

Diese Zahlen erreichen nicht den geforderten Genauigkeitsgrad, und die Zitratfällung ist somit bei Gegenwart grösserer Mengen Sulfate nicht ratsam.

Dieses noch unerklärte Verhalten mag wohl der Schwefelsäure eigentümlich sein; jedenfalls gaben Versuche mit Zusatz von grösseren Mengen Ammoniumnitrat und Ammoniummolybdat richtige Ergebnisse und graue Glührückstände. Dieselbe nachteilige Wirkung der Sulfate ist bei der gewöhnlichen Magnesiumfällung seit lange bekannt, weshalb man die mittels Magnesiumsulfats bereitete Magnesiumlösung aufgegeben hat; hier mag wohl ein analoger Fall vorhanden sein.

d) Bei Gegenwart von Kieselsäure.

Die Zitratfällungsmethode lässt sich bei Gegenwart von Natriumsilikat nicht verwenden, weil beim Zusatz von Ammoniak Kieselsäure ausfällt. Sind nur geringe Silikatmengen gegenwärtig (0,034 Molen SiO_2), so trübt sich die Flüssigkeit erst beim Erhitzen.

Auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Ferrisalz ist die Fällung aus heisser Lösung nicht verwendbar; denn bei Zusatz von 0,55 Molen $FeCl_3$ und 0,14 Molen SiO_2 wurden 1,0301 Phosphorsäure gefunden, und bei grösseren Mengen Kieselsäure fiel beim Erhitzen etwas davon aus. Die kalte Fällung gibt auch in solchem Falle zu hohe Resultate: so fand ich 1,0160 Phosphorsäure in einem Versuch, der No. 6

auf Seite 299 entsprach, nur waren weiter 0,28 Molen SiO_2 gegenwärtig. **Weil überhaupt die kalte Zitratfällung unzuverlässige Zahlen gibt, ist somit auch die Methode M. Weibull's**[1] bei kleineren Silikatmengen **nicht empfehlenswert.**

e) Bei Gegenwart von Arsensäure.

Bei Fällung einer heissen Lösung mit 1 Mol H_3PO_4 und 0,0033 Molen H_3AsO_4 wurden insgesamt 1,0034 gefunden; somit fällt wahrscheinlich bei Verwendung der Zitratmethode die Arsensäure quantitativ aus. Um die E. D. Campbell'sche Angabe[2]) zu prüfen, wurden 1 Mol H_3PO_4 und 0,0132 Mole H_3AsO_4 mit Salzsäure und Oxalsäure zu Trockne abgedampft, wonach die Zitratfällung 1,0094 ergab. Es deutet dieses auf eine Verflüchtigung von etwa $^1/_4$ der Arsenmenge, und man hat somit bei so grossen Arsensäuremengen mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

f) Zusammenfassung.

Diese Versuche haben erwiesen, dass die Zitratfällungsmethode unsicher ist. wenn Kalziumverbindungen, Sulfate und besonders Arsensäure und Kieselsäure gegenwärtig sind; die heisse Fällung kann man dagegen bei nicht zu grossen Ferri- und Aluminiummengen benutzen, sowie auch bei geringeren Mengen von Kalziumsalzen unter Verwendung grosser Überschüsse an Ammoniumzitrat und Magnesiumlösung: jedoch ist eine Ermittelung des Kalziumgehalts im Niederschlag ratsam, wodurch aber die Methode unpraktisch wird.

Die Zitratfällungsmethode ist somit bei weitem nicht so allseitig verwendbar wie die Molybdän-Magnesiummethode.

Ich halte auch die Molybdän-Magnesiummethode für zuverlässiger und leichter ausführbar als eine doppelte Zitratfällung oder eine solche mit vorhergehender Abscheidung der Kieselsäure und des Kalziums und habe deshalb keine Versuche angestellt, um zu entscheiden, inwiefern gefällte Kieselsäure oder gefälltes Kalziumoxalat Phosphorsäure zurückhält.

V. Die Hydratationsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure.

Da eine befriedigende Methode zur quantitativen Trennung der Orthophosphorsäure von der Pyrophosphorsäure nicht vorliegt, habe ich

[1]) Svensk kem. Tidskr. 1902; durch Chemiker-Zeitung Repert. **26**, 297 u. 355 (1902).

[2]) Journ. anal. chemistry 1888, S. 370; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **1889**, S. 41; vergl. diese Zeitschrift **29**, 193.

die Versuche zur Erläuterung der Hydratationsgeschwindigkeit der Pyrophosphorsäure so bewerkstelligt, dass die Lösungen von Natriumpyrophosphat mit Salpetersäure verschiedener Konzentrationen erhitzt wurden, bis die Ergebnisse bei nachfolgender Zitratfällung unter vierstündigem Stehen Werte ergaben, die der Genauigkeit 1 : 1000 entsprachen.

Die Menge des Natriumpyrophosphats entsprach ungefähr 0,3 *g* $Mg_2P_2O_7$, und die höchste Salpetersäurekonzentration entsprach 10 *cc* Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in 60 *cc* Gesamtlösung.

Das Erhitzen erfolgte im Wasserbad in zugedeckten Kochflaschen, und bei der nachfolgenden Zitratfällung wurde ein der Salpetersäuremenge entsprechender Überschuss an Ammoniak verwendet.

Die Pyrophosphorsäurekonzentration betrug 0,0246 Molen pro Liter, oder 1 Mol in rund 40 *l*.

Die Ergebnisse waren:

Molen HNO_3 pro Liter →	0,28	0,31	0,62	0,99	1,24	2,40
Erhitzungsdauer in Stunden						
0,25	0,7343	—	—	0,9045	0,9974 1,0006	1,0013
0,5	—	0,9773	0,9997	—	1,0003	1,0007
1	0,9873	1,0007	0,9988 0,9997	0,9987	—	0,9987 1,0013
4	—	—	—	—	—	1,0016
16	—	—	—	—	—	0,9987

Die oberhalb der starken Linie stehenden, zu niedrigen Zahlen drücken nicht die hydratisierte Menge der Pyrophosphorsäure aus, weil die Bestimmung bei Gegenwart von Pyrophosphorsäure unzuverlässig ist.

Weil die Salpetersäurebehandlung für eine soweit vollständige Hydratation, dass die Ergebnisse innerhalb der Genauigkeitsgrenzen 1 : 1000 liegen, sich so brauchbar gezeigt hat, habe ich weder mit dem Schmelzverfahren noch mit anderen Säuren gearbeitet. Indessen können sicherlich sowohl Salzsäure als Schwefelsäure eben so gut zur Hydratation benutzt werden; denn die Angaben O. Bäber's[1]) und H. Rose's[2]), dass sich mit den Salzsäure-, beziehungsweise Schwefel-

[1]) Diese Zeitschrift 4, 123 (1865).

[2]) Ausführliches Handbuch d. anal. Chemie 2, S. 508 (1851).

uredämpfen Phosphorsäure verflüchtigt, haben sich mir nicht bestätigt. h habe nämlich 50 *cc* der Phosphorsalzlösung mit 50 *cc* rauchender dzsäure auf dem Wasserbad zu Trockne abgedampft und dieselbe enge mit 20 *cc* Schwefelsäure bis zu 10 *cc* abgeraucht und in beiden llen die ganze Phosphorsäuremenge wiedergefunden.

In den wässerigen Auszügen der Doppelsuperphosphate wird oft die egenwart von Kalziumpyrophosphat vermutet: es kann jedoch nicht s normale Salz sein, weil dieses so gut wie unlöslich in Wasser t. So fand ich nach Schütteln während 5 Tagen eine Löslichkeit, e pro Liter 0,000108 Molen (0.0077 *g* P_2O_5 entsprechend) betrug.

Dagegen ist die Löslichkeit des Monokalziumpyrophosphats in 'asser eine beträchtliche, und deshalb habe ich mich davon überzeugt, ss die Hydratation dieses Salzes eben so schnell erfolgt wie die des atriumsalzes.

Die Darstellung des Monokalziumpyrophosphats ist im Kapitel I, ite 275, besprochen: hier ist noch hinzuzufügen, dass etwa 0.25 *g* des lzes, mit Wasser und Salpetersäure versetzt, im Wasserbad erhitzt orden, und dass die Kalziummengen der Niederschläge wie im apitel VI, A, 3, Seite 308, ermittelt wurden.

Die Pyrophosphorsäurekonzentration betrug etwa 0,018 Molen pro Liter.

Erhitzungsdauer in Stunden	1	0,5	0,25
Molen Salpetersäure im Liter	0,31	0,62	1,24
Gefundene Phosphorsäure	1,0012	0,9986	1,0014

Auch die Hydratation des Kalziumpyrophosphats mittels Salpeter- ure vollzieht sich somit leicht.

Freilich ist hier die Pyrophosphorsäurekonzentration geringer als i den Versuchen mit dem Natriumsalz; dieses ist aber absichtlich eingerichtet worden, weil die Zitratfällungsmethode bei grösseren alziumkonzentrationen nicht so zuverlässig ist.

VI. Düngeranalysen.

A. Die Arbeitsmethode.

Indem ich zur Analyse von Stoffen unbekannten Phosphorsäuregehalts ergehe, kann ich nicht unterlassen, auszusprechen, dass eine der hersten Weisen, in welcher man erfahren kann, inwiefern die mittels

einer Methode gefundenen Zahlen dem wirklichen Gehalt entsprechen, die ist, dass man ermittelt, ob die richtigen Ergebnisse gefunden werden, wenn man unter denselben Bedingungen mit bekannten Phosphorsäuremengen arbeitet.

Stehen mehrere Methoden zur Verfügung, so gibt die Übereinstimmung zwischen deren Ergebnissen noch eine Garantie für die Richtigkeit der gefundenen Werte.

In dieser Lage befinde ich mich den Düngemittelanalysen gegenüber und ich bin deshalb überzeugt, dass, wenn mehrere Analysen nach einer der zuverlässig befundenen Methoden unter sich die erforderte Genauigkeit aufweisen, die gefundenen Zahlen der wahre Ausdruck der vorhandenen Phosphorsäure sein werden.

Fasst man die Verhältnisse bei der Phosphorsäurebestimmung in den gewöhnlichen Düngemitteln und Rohphosphaten ins Auge, so ergibt sich, dass bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure der Superphosphate und der Doppelsuperphosphate auf je zwei Phosphoratome bis ein Kalziumatom vorhanden ist; eventuell kann auch etwas Pyrophosphorsäure und bisweilen eine ganz geringe Mengen von Arsensäure gegenwärtig sein; bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasphosphatmehls finden sich in der Lösung ausser der Zitronensäure noch Kieselsäure, Eisen, Kalzium und ein wenig Schwefelwasserstoff, und endlich sind bei der Bestimmmung der Gesamtphosphorsäure in den Superphosphaten, Rohphosphaten, im Knochenmehl und Thomasmehl sowohl die zur Lösung verwendete Säure als Kalzium, Ferri- und Aluminiumverbindungen zu berücksichtigen. In allen Fällen ist somit die Molybdän-Magnesiummethode als die zuverlässigste zu bevorzugen; doch ist die Zitratmethode in einigen Fällen brauchbar, besonders wenn keine Kiesel- oder Arsensäure und nicht zu viele Ferri-, Aluminium- und Kalziumsalze oder Sulfate gegenwärtig sind; jedoch lassen sich auch grössere Mengen Kalzium durch Bestimmung des Kalziumgehalts des Magnesiumniederschlags eliminieren.

Zuvörderst hat man die Aufmerksamkeit auf die Reinheit der Reagenzien sowie auch auf die Genauigkeit der Mafsgeräte zu lenken. Die Reagenzien und die Lösungen derselben sind im Kapitel I, Seite 275 bis 277 behandelt; in Betreff der Messinstrumente sei bemerkt, dass eine zeitweilige Nachprüfung derselben unerlässlich ist, weil sich ihr Volum bei längerem Gebrauch vergrössert.

1. Die Hydratation der Pyrophosphorsäure.

Die löslichen Pyrophosphate lassen sich mittels Salpetersäure hydratisieren, und die Umwandlung ist, auch wenn die ganze Phosphorsäuremenge als Pyrophosphorsäure vorliegt, vollständig nach dem Erhitzen einer Lösung von 0,2 *g* P_2O_5 in 50 *cc* Flüssigkeit im siedenden Wasserbad:

mit 10 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) während $^1/_4$ Stunde (5 *cc* ist unsicher),
mit 2,5 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) während $^1/_2$ Stunde
mit 1,25 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4) während 1 Stunde.

2. Die Molybdän-Magnesiummethode.

Die Molybdänfällung ist quantitativ, wenn die kalt gemischten Flüssigkeiten während 10 Minuten in ein zirka 50° warmes Wasserbad gestellt und zuweilen geschüttelt werden, mit darauffolgender Kühlung, zum Beispiel durch viertelstündiges Einstellen in kaltes Wasser.

Die nach den Formeln I und II, Kapitel III, Seite 292 berechneten Mengen der Molybdänlösung genügen, wenn in 50 *cc* der Lösung die folgenden Mengen der gewöhnlichen Säuren gegenwärtig sind:

		I	II
Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1,4		2,5 *cc*	10 *cc*
Salzsäure, « « 1,12		1,9 «	7,5 «
Schwefelsäure, « « 1,84		0,5 «	3,9 «
Königswasser	(3 Teile Salzsäure, spezifisches Gewicht 1,12; 1 Teil Salpetersäure « « 1,20)		10 «
Zitronensäure			2 *g*

Selbst bedeutende Mengen von Ferri-, Aluminium- und Kalziumsalzen oder Kieselsäure wirken nicht nachteilig. In Mengen von

$Fe^{\cdots}$ 0,22 *g* $Al^{\cdots}$ 0,11 *g* $Ca^{\cdot\cdot}$ 0,42 *g* und SiO_2 0,17 *g*

beeinträchtigen diese Stoffe die Ergebnisse nicht. Die äusserst geringen Arsenmengen, die für gewöhnlich in den Kunstdüngemitteln enthalten sind, können wohl vernachlässigt werden, besonders wegen der überaus unvollständigen Fällung der Arsensäure mittels der Molybdänlösung. Bei grösseren Arsenmengen ist eine vorhergehende Schwefelwasserstofffällung unerlässlich.

Die geringe Menge Molybdänlösung reicht somit aus bei der Untersuchung von wässerigen Superphosphatauszügen oder von solchen,

die mit nur 2,5 *cc* Salpetersäure pro 50 *cc* Lösung hydratisiert sind, sowie auch bei Rohphosphaten und so weiter, die mit der entsprechenden Menge Salpetersäure aufgeschlossen sind. In anderen Fällen, zum Beispiel beim Aufschliessen mit grösseren Mengen Säuren oder mit Königswasser, sowie auch bei der Bestimmung der zitratlöslichen Phosphorsäure nach P. Wagner und der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasmehls ist die grössere Molybdänmenge zu verwenden. Sind noch grössere Mengen von den starken Säuren als die oben angegebenen gegenwärtig, so ist eine Abstumpfung mit Ammoniak ratsam.

Die zu verwendenden Mengen der Molybdänlösung ergeben sich aus der Tabelle:

Phosphatlösung	Phosphorsäureanhydrid	Molybdänlösung, *cc*	
cc	*g*	I	II
50	0,20	75	100
25		72	91
50	0,15	58	79
25		55	70
50	0,10	41	58
25		38	50
50	0,05	24	38
25		21	29

Der Molybdänniederschlag wird durch zirka 10-maliges Dekantieren mit je 20 bis 25 *cc* einer salpetersauren Ammoniumnitratlösung (1 % HNO_3, 5 % NH_4NO_3) gewaschen und danach in einer nach der Grösse des Niederschlags zu bemessenden Menge 2,5 prozentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst, die auf 0,2 *g* P_2O_5 rund 100 *cc* beträgt; bei geringeren Mengen Phosphorsäure nimmt man entsprechend weniger von der Ammoniakflüssigkeit; hält man das Auswaschen des Filters für ungenügend, so ist mit kleinen Wassermengen nachzuwaschen. Die Lösung wird im bedeckten Gefäss bis zu eben eintretender Dampfblasenentwickelung erhitzt und tropfenweise mit neutraler Magnesiumlösung versetzt, von welcher 15 bis 20 *cc* für je 0,2 *g* P_2O_5 genügen; bei geringeren Mengen Phosphorsäure nehme man auch ungefähr $^1/_5$ der Ammoniakflüssigkeitsmenge.

Während des Kühlens ist oftmaliges Schütteln anzuraten, besonders bis sich der Niederschlag in die dichte, kristallinische Form umge-

ındelt hat, was bei einigermafsen langsamem Zutröpfeln und nicht zu grossem Ammoniaküberschuss in der Regel erreicht ist, bevor die nze Menge der Magnesiumlösung hinzugesetzt ist. Die gewöhnlichen lhrapparate können hierbei gute Dienste leisten.

Nach mindestens 4-stündigem Stehen kann der Niederschlag abtriert werden, längeres Stehen — auch mehrtägiges — beeinflusst er das Ergebnis nicht. Als Waschflüssigkeit bedient man sich einer 5-prozentigen Ammoniakflüssigkeit. Sehr zweckmäfsig sind die Tiegel it Platinschwammfilter, wobei das Glühen auf dem Gebläse unnötig . Der Umrechnungsfaktor ist 0,63757 (log. 0,80453 ÷ 1).

3. *Die Zitratfällungsmethode.*

Die sicherste Form der Zitratfällung ist die folgende: Die Phosatlösung wird mit 25 oder bei grösserem Kalziumgehalt mit 30 *cc* utraler Ammoniumzitratlösung und mit 25 *cc* einer 10-prozentigen nmoniaklösung versetzt, im bedeckten Gefäss bis gegen Siedehitze wärmt und nach der Menge des Ammoniumzitrats mit 30, beziehungseise 40 *cc* der neutralen Magnesiumlösung gefällt. Bei häufigem ühren oder Schütteln kristallisiert der Niederschlag aus und kann ch mindestens 4-stündigem Stehen abfiltriert werden; bei kleineren osphorsäuremengen ist jedoch 24-stündiges Stehen ratsam. Die eitere Behandlung ist, wie oben bei der Molybdän-Magnesiummethode gegeben wurde.

In dieser Weise lässt sich die Methode bei Aluminium- und Ferrilzen verwenden, jedenfalls wenn nicht über 0,06 *g* $Al^{\cdots}$ oder 0,11 *g* $Fe^{\cdots}$ genwärtig sind. Bei Gegenwart von grösseren Mengen Kalziumverdungen (über 0,03 *g* $Ca^{\cdot\cdot}$) tritt zu viel Kalzium — wahrscheinlich $CaNH_4PO_4$ — in den Niederschlag ein, als dass man es vernachsigen könnte, und die Methode ist in solchem Falle nur zuverlässig, an hierauf Rücksicht genommen wird. Bei Gegenwart von Kieselsäure er grösseren Mengen von Sulfaten ist diese Methode nicht verwendr, und wägbare Mengen von Arsensäure sind zuerst mittels Schwefelsserstoffs zu beseitigen.

Die Methode ist somit nur bei wässerigen Superphosphatlösungen n nicht zu hochprozentigen Superphosphaten zuverlässig; bei den sungen der hochprozentigen Superphosphate (bis 20 % P_2O_5) ist entder die 0,5 *g* des Stoffes entsprechende Menge in Arbeit zu nehmen er die Kalziummenge des Niederschlags zu ermitteln.

Diese habe ich in folgender Weise bestimmt: Der Nieders
wird durch längeres Erhitzen mit Salzsäure gelöst, die Lösung
Ammoniak abgestumpft und mit Ammoniumazetat versetzt, filtriert
mit Ammoniumoxalat gefällt. Nach 24 bis 48 Stunden wird
Niederschlag abfiltriert und als CaO gewogen. Die Methode ist
die Praxis nicht empfehlenswert.

In der unten stehenden Tabelle sind die nach den Kalzium
gehalten von den Gewichtsmengen des Pyrophosphatniederschlags
ziehenden Werte angeführt.

Für *g* CaO	abzuziehen	Für *g* CaO	abzuziehen
0,001	0,00028	0,008	0,00224
0,002	0,00056	0,009	0,00253
0,003	0,00084	0,010	0,00281
0,004	0,00112	0,011	0,00309
0,005	0,00140	0,012	0,00337
0,006	0,00168	0,013	0,00365
0,007	0,00196	0,014	0,00393

Bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Dop
superphosphaten, sowie der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten
im Thomasmehl (Salzsäuremethode) lässt sich diese Methode nicht
der erforderlichen Sicherheit benutzen, weil der Kalziumgehalt
Lösungen zu gross ist. Beim Aufschliessen des Thomasmehls
Schwefelsäure bewirkt das Ammoniumsulfat unkontrollierbare Fel
und bei der Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure
Thomasphosphatmehl ist der Kieselsäuregehalt hinderlich. In a
diesen Fällen ist somit unter den praktischen Methoden die Molyb
Magnesiummethode die einzige zuverlässige.

B. Untersuchungen von Kunstdüngemitteln und Rohphosphaten.

Die Aufschliessmethoden sind hauptsächlich die, welche vom V
ein deutscher Dünger-Fabrikanten[1]) vereinbart sind.

Noch soll bemerkt werden, dass bei den mit × bezeichneten
suchen mit 0,5 *g* Substanz gearbeitet wurde, bei den mit ×× bez
neten 30 *cc* Ammoniumzitratlösung und 40 *cc* Magnesiumlösung

[1]) Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, 3. Aufl (1903

endet worden sind; sonst sind 1 *g* Substanz und 25, beziehungsweise)*cc* der Lösungen zur Verwendung gekommen.

1. Wasserlösliche Phosphorsäure der Superphosphate.

Wässerige Auszüge aus zwei Superphosphaten gaben nach der ybdän-Magnesiummethode die folgenden Werte:

I	Das Mittel = 1 gesetzt	II	Das Mittel = 1 gesetzt
17,21 % P_2O_5	1,0010	17,62 % P_2O_5	1,0003
17,18 « «	0,9993	17,61 « «	0,9997
17,20 « «	1,0004		
17,18 « «	0,9993		

Ferner sind mehrere Superphosphate sowohl nach der Molybdän-nesiummethode als nach der Zitratmethode untersucht worden, wobei leich der Kalziumgehalt des nach letzterer Methode gewogenen Mag-umniederschlags ermittelt wurde.

Bei den Zitratbestimmungen ist ausser dem Prozentgehalt in mmern der Wert angeführt, der sich ergibt, wenn der nach der lybdän-Magnesiummethode gefundene Gehalt = 1 gesetzt wird.

Die Ergebnisse waren folgende:

No.	Molybdän-Magnesium-methode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags.
III	19,17 % P_2O_5	××19,22 % P_2O_5 (1,0026)	19,17 % P_2O_5 (1,0000)
		×19,20 „ „ (1,0016)	19,16 „ „ (0,9995)
IV	18,71 „ „ 18,73 „ „ (mit HNO_3 hydratisiert)	18,87 „ „ (1,0080)	18,73 „ „ (1,0005)
V	17,57 „ „	17,65 „ „ (1,0045)	17,57 „ „ (1,0000)
VI	17,11 „ „	××17,15 „ „ (1,0023)	17,12 „ „ (1,0006)
		17,17 „ „ (1,0035)	17,11 „ „ (1,0000)
ΊΙ	16,89 „ „	×16,96 „ „ (1,0042)	16,92 „ „ (1,0018)
		×16,89 „ „ (1,0000)	16,87 „ „ (0,9988)
III	16,57 „ „	16,65 „ „ (1,0048)	16,57 „ „ (1,0000)
X	16,57 „ „	16,71 „ „ (1,0085)	16,60 „ „ (1,0018)
X	16,52 „ „	16,59 „ „ (1,0043)	16,52 „ „ (1,0000)
CI	16,34 „ „	××16,38 „ „ (1,0024)	16,35 „ „ (1,0006)
II	16,23 „ „	×16,27 „ „ (1,0025)	16,23 „ „ (1,0000)
III	10,53 „ „	10,53 „ „ (1,0000)	10,50 „ „ (0,9972)

Die Ergebnisse bestätigen durchaus das früher Gefundene, und zwar, dass die Molybdän-Magnesiummethode Zahlen gibt, die unter sich hinreichend übereinstimmen und die auch mit den nach der Zitratmethode gefundenen Werten durchgängig gute Übereinstimmung geben, wenn der Kalziumgehalt des Niederschlags berücksichtigt wird: sonst sind die Ergebnisse fast überall zu hoch, und zwar in wechselndem Mafse, wobei jedoch die Bestimmungen mit nur 0,5 *g* Substanz so geringfügige Abweichungen ergeben haben, dass die Zitratmethode in dieser Form bei den hochprozentigen Superphosphaten als praktisch verwendbar anzusehen ist. Arsen war höchstens in Spuren gegenwärtig.

2. Wasserlösliche Phosphorsäure der Doppelsuperphosphate.

Es waren bei jeder Bestimmung 0,5 *g* Substanz in der Lösung. Die Ergebnisse waren:

No.	Molybdän-Magnesium-methode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XIV	41,58 % P_2O_5 (0,9998)	××41,72 % P_2O_5 (1,0031)	41,58 % P_2O_5 (0,9998)
	41,60 „ „ (1,0002)	××41,72 „ „ (1,0031)	41,64 „ „ (1,0012)
XV	40,38 „ „ (1,0005)	40,56 „ „ (1,0050)	40,38 „ „ (1,0006)
	40,34 „ „ (0,9995)	××40,56 „ „ (1,0050)	40,44 „ „ (1,0020)

Bei den Molybdänfällungen, nicht aber bei den Zitratfällungen, wurde mit Salpetersäure hydratisiert; es war somit keine Pyrophosphorsäure gegenwärtig.

Der Gehalt an Kalzium in den Lösungen betrug zirka 0,045 *g*, somit mehr, als dass die direkte Zitratfällung hinreichend genaue Zahlen geben kann.

3. Gesamtphosphorsäure der Rohphosphate und des Knochenmehls.

Als Aufschliessmittel kam Salpetersäure zur Verwendung.

Mit verschiedenen Mengen der Rohphosphatlösungen wurden nach der Molybdän-Magnesiummethode folgende Resultate erreicht:

	Rohphosphat	Gefunden	Das Mittel = 1 gesetzt		Rohphosphat	Gefunden	Das Mittel = 1 gesetzt
XVI	0,6 *g*	35,40 % P_2O_5	0,9993	XVII	0,6 *g*	30,75 % P_2O_5	1,0000
	0,5 „	35,38 „ „	0,9988		0,5 „	30,76 „ „	1,0003
	0,4 „	35,46 „ „	1,0011		0,5 „	30.74 „ „	0.9997
	0,25 *g*	35,45 „ „	1,0008				

Nach den beiden Methoden wurden verschiedene Auszüge desselben ›hphosphats untersucht, und zwar mit den folgenden Ergebnissen, woi in der verwendeten Lösung 0,5 *g* Substanz waren:

	Molybdän-Magnesium-methode	Das Mittel = 1 gesetzt	Zitratmethode
XVIII	31,10% P_2O_5	0,9999	31,46% P_2O_5 (1,0115)
	31,11 „ „	1,0003	31,48 „ „ (1,0121)
	31.12 „ „	1,0006	31,24 „ „ (1,0044)
	31,08 „ „	0,9993	31,32 „ „ (1,0070)

Die Aufschliess- und Fällungsbedingungen sind etwas variiert, was r die Ergebnisse nach der Zitratmethode beeinflusst hat.

Bei der Untersuchung von einer Probe Knochenmehl (0,5 *g* zu lem Versuch) waren die Ergebnisse:

	Molybdän-Magnesium-methode	Zitratmethode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XIX	29,32% P_2O_5	29,60% P_2O_5 (1,0096)	29,38% P_2O_5 (1,0020)
		×> 29,48 „ „ (1,0055)	29,30 „ „ (0,9993)

Auch bei diesen für die Praxis sehr wichtigen Analysen ist somit › Molybdän-Magnesiummethode das einzige hinreichend genaue Verıren.

4. Thomasphosphatmehl.

a) Zitronensäurelösliche Phosphorsäure.

Der Kalziumgehalt beträgt für 50 *cc* der Lösung mit 0,5 *g* Sub-ınz zirka 0,14 *g* Kalzium, der Kieselsäuregehalt zirka 0,025 *g* SiO_2, nit Mengen, die bei Verwendung der Molybdän-Magnesiummethode langlos sind (siehe Seite 305).

Bei der Molybdänfällung färbt sich die Flüssigkeit wegen des Ferrolzes und des Schwefelwasserstoffs blau; sie wird aber während des wärmens wieder farblos.

Die Fällungsbedingungen wurden bei der Untersuchung desselben ıszugs eines Thomasmehls nach der Molybdän-Magnesiummethode riiert, wodurch die folgenden Ergebnisse erzielt wurden:

	Molybdän-lösung cc	Magnesium-lösung cc	Stehen des Magnesium-niederschlags, Stunden	Gefunden	Das Mittel = 1 gesetzt
XX	60	10	24	12,61 % P_2O_5	1,0012
	60	10	24	12,58 „ „	0,9988
	60	8	24	12,62 „ „	1,0020
	60	8	24	12,58 „ „	0,9988
	45	6	4	12,60 „ „	1,0004
	75	6	24	12,58 „ „	0,9988

Die Übereinstimmung ist genügend, besonders in Anbetracht kleinen Gewichtsmengen; man erinnere sich, dass, wenn wie hier 0. Substanz zur Verwendung kommen, eine Abweichung von 0,0004 g Gewicht des Magnesiumpyrophosphats 0,05 % P_2O_5 entspricht.

Bisweilen ist der Molybdänniederschlag in Ammoniak nicht ganz kl löslich, was jedoch die Ergebnisse nicht beeinträchtigt; denn durch Z satz von einigen Kubikzentimetern Ammoniumzitratlösung klärt sich d ammoniakalische Lösung beim Erwärmen, und die Zahlen stimme überein, sei es dass Ammoniumzitrat zugesetzt wird oder nicht, m verwende man nicht zu wenig der Magnesiumlösung, zum Beispiel 10

Ferner sind mehrere Proben von Thomasmehl sowohl mittels de Molybdän-Magnesiummethode als nach dem Kellner-Böttcher'sche Verfahren untersucht worden, weil hier die Zitratfällung aus heiss Lösung, der Kieselsäure wegen, nicht verwendbar ist.

Die Ergebnisse waren:

No.	Molybdän-Magnesium-methode	Kellner-Böttcher'sche Methode	Mit Berücksichtigung des Kalziumgehalts des Niederschlags
XXI	14,07 % P_2O_5	14,42 % P_2O_5 (1,0249)	14,09 % P_2O_5 (1,0014)
XXII	13,80 „ „	14,16 „ „ (1,0261)	13,85 „ „ (1,0036)
XXIII	12,60 „ „	12,82 „ „ (1,0175)	12,71 „ „ (1,0087)
XXIV	12,03 „ „	12,17 „ „ (1,0116)	11,98 „ „ (0,9958)
XXV	14,13 „ „	14,34 „ „ (1,0149)	—
XXVI	11,90 „ „	12,22 „ „ (1,0269)	—
XXVII	7,79 „ „	8,07 „ „ (1,0359)	—

Es ergibt sich, dass man nach der Kellner-Böttcher'schen thode viel zu hohe Resultate findet, und dass dies in dem Kalziumgehalt Magnesiumniederschlags begründet ist. Die Mengen von Eisen, die gen des Schwefelwasserstoffgehalts der Lösung in den Niederschlag treten, betragen nur wenige Zehntelmilligramme, und auch der eselsäuregehalt des Niederschlags ist ohne wesentlichen Belang. enn man oft einen grösseren Kieselsäuregehalt im Magnesiumniederılag vermutet hat, rührt dies vielmehr von der Bildung von etwas $g(NH_4)_4(PO_4)_2$ her, das sich beim Glühen in das in Salzsäure unsliche Magnesiummetaphosphat umwandelt (ausführliche Abhandlung, ite 32), und der Minderbefund bei Doppelfällungen rührt sicherlich rösstenteils von dem Kalziumgehalt des ersten Niederschlags her.

Wenn die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Molybdänlagnesiummethode und der Zitratmethode mit Berücksichtigung des alziumgehalts nicht besser ist, liegt dies ohne Zweifel in der unrichigen Zusammensetzung des kalt gefällten Magnesiumniederschlags Kapitel IV, Seite 293).

Das Verfahren beim Ausziehen des Thomasmehls mit der Zitronensäurelösung nach P. Wagner ist sehr genau beschrieben, und ich habe deshalb untersucht, in wie weit Variationen der Temperatur und der Zeit während des Schüttelns die Ergebnisse beeinflussen.

Es wurden die folgenden Zahlen gefunden:

Zeit des Schüttelns →	15 Minuten	30 Minuten	60 Minuten
15°	12,86 % P_2O_5	13,32 % P_2O_5	13,53 % P_2O_5
23°	13,07 „ „	13,38 „ „	13,59 „ „

Die vorgeschriebene Zeit, 30 Minuten, ist somit einzuhalten; die emperatur beeinflusst die Ergebnisse in weit geringerem Maſse, obchon eine etwas grössere Löslichkeit bei höherer Temperatur ersichtch ist; wichtiger ist es sicherlich, dieselbe Temperatur beim Auflen des Messkolbens und beim Abmessen der filtrierten Flüssigkeit nzuhalten.

b) Gesamtphosphorsäure.

Als Aufschliessmittel wird entweder Salzsäure oder Schwefelsäure enutzt.

Ich habe bei Verwendung der Schwefelsäuremethode keine befriedigende Übereinstimmung finden können, wahrscheinlich weil das gefällte Kalziumsulfat teils eine Verminderung der Flüssigkeitsmenge verursacht, teils zur Adsorption von etwas Phosphorsäure geneigt ist.

Die Salzsäuremethode liefert eine so gut wie kieselsäurefreie, aber sehr kalziumhaltige Lösung (0,002 *g* SiO_2 und 0,37 *g* Ca in 50 cc), und die Ergebnisse nach der Molybdän-Magnesiummethode waren übereinstimmend.

Das Ferrosalz verursacht auch hier eine Blaufärbung bei der Molybdänfällung, und die ammoniakalische Lösung des Ammoniumphosphomolybdats lässt sich, wenn ein wenig getrübt, mittels weniger Kubikzentimeter Ammoniumzitratlösung klären.

Mit verschiedenen Auszügen desselben Thomasmehls wurde erzielt:

Salzsäuremethode . .	14,65 % P_2O_5	14,67 % P_2O_5	14,69 % P_2O_5
Schwefelsäuremethode	14,59 « «	14,78 « «	14,93 « «

Die Zitratfällung aus heisser Lösung ist bei der Salzsäuremethode wegen des grossen Kalziumgehalts, bei der Schwefelsäuremethode wegen des Ammoniumsulfats unbrauchbar.

Bei der gewöhnlichen Zitratfällung des salzsauren Auszugs ist die Fällung unvollständig, andererseits tritt viel Kalzium in den Magnesiumniederschlag ein, und die zwei Fehler glichen sich bei einem Versuch dermafsen aus, dass 14,70 % P_2O_5 (statt 14,67 %) gefunden wurden. Dass dies Zufall war, betrachte ich als sicher; denn es waren 0,0038 *g* P_2O_5 im Filtrat und 0,013 *g* CaO im Niederschlag.

Eine solche Kompensationsmethode ist entschieden zu verwerfen.

Wenn hier die Fällung der Phosphorsäure so unvollständig ist, liegt es daran, dass die Menge der Magnesiumlösung im Verhältnis zu der verwendeten Menge Ammoniumzitratlösung gar zu gering ist. Würde man versuchen, die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats zu verringern durch Herabminderung der Ammoniumzitratmenge auf die Hälfte, so erhielte man gar keinen Niederschlag, weil in solchem Falle die grossen Kalzium- und Eisenmengen mit der geringeren Menge Ammoniumzitrat Komplexe bilden, die zur Komplexbildung mit der Phosphorsäure fähig sind (Kapitel IV, Seite 297—98).

Diese Untersuchungen haben somit erwiesen, dass bei der Analyse von Thomasphosphatmehl die Molybdän-Magnesiummethode die einzige zuverlässige ist. Ferner hat man, beim Ausziehen des Thomasmehls mit der Zitronensäurelösung, die vorgeschriebene Zeit so genau wie

iglich einzuhalten und als Aufschliessmittel bei der Bestimmung der samtphosphorsäure Salzsäure zu verwenden.

5. *Rückblick.*

Die Ergebnisse der Untersuchung von verschiedenen Düngemitteln d Rohphosphaten bestätigen durchaus die Schlüsse, die ich aus den ıtersuchungen von Phosphatlösungen bekannten Phosphorsäuregehalts zogen habe, und ich bin deshalb davon überzeugt, dass die von mir rgeschlagenen Methoden für die Praxis hinreichend genau sind, ihrend die älteren Methoden, die eine geringere Genauigkeit als die n mir gewählte (1 : 1000) besitzen, nicht die erforderliche Sicherheit rbieten, um als Grundlage für den Kauf und Verkauf der Handels- osphate Verwendung finden zu dürfen. Auch gegen die Handlichkeit ıd Geschwindigkeit der beschriebenen Methoden können nach meiner ısicht keine berechtigten Einwände geltend gemacht werden.

Für Betriebsanalysen lassen sich gewiss abgekürzte Methoden rwenden, zum Beispiel Titration der mit hinreichender Magnesium- ung zitratgefällten Phosphorsäure entweder azidimetrisch (Indikator: ethylorange, Karminsäure, Kochenille) oder mittels Uranlösung.

Kopenhagen, V. Stein's Laboratorium.

---

r Bestimmung des Kalis in Kalisalzen und Mischdüngern nach der von Neubauer modifizierten Finkener'schen Methode.

Von

M. Kling (Referent) und **O. Engels.**

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Kreisversuchsstation Speyer.)

Mit Tafel I und II.

Im Jahre 1900 veröffentlichte H. Neubauer in dieser Zeitschrift[1]) ne abgekürzte Methode der Kalibestimmung in den Kalisalzen.

Über diese Methode berichtete Prof. Dr. B. Schultze-Breslau[2]) elegentlich der 15. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaft- cher Versuchsstationen im deutschen Reiche zu Bonn im Jahre 1900 nd beantragte, »die Neubauer'sche Methode der Kalibestimmung dem Düngemittelausschuss zur Prüfung zu überweisen«. Dieser Antrag wurde uch angenommen und im Jahre 1901 berichtete Prof. Dr. v. Soxhlet-

1) **39**, 481.

2) Landw. Versuchsstationen **56**, 38.

München[1]) namens des Düngemittel-Ausschusses auf der 17. Hauptversammlung desselben Verbandes in Hamburg über das Ergebnis dieser Prüfung. Hiernach soll diese Methode: 1. verschiedene Fehlerquellen in sich bergen und 2. den bisherigen Verfahren gegenüber keinen Vorteil in der Schnelligkeit der Ausführung bieten. Insbesondere wurde hervorgehoben, dass die 5-prozentige Salpetersäure nicht alle Salze sofort zu lösen vermag, und eine wiederholte Behandlung des Tiegels mit Säure und wiederholtes Wägen des Tiegels notwendig ist, wenn die Richtigkeit der Analyse gewährleistet werden soll. Nach einmaliger Behandlung mit 5-prozentiger Salpetersäure sollen Pluswerte von 0,6—0,7 % K_2O erzielt worden sein.

Hierauf hat dann H. Neubauer[2]) in einer Abhandlung »Zur Kalibestimmung nach der modifizierten Finkener'schen Methode« die gegen letztere erhobenen Einwände zu widerlegen Anlass genommen.

Die oben erwähnte Methode der Kalibestimmung wird bereits seit 6 Jahren, also seit Bestehen derselben, an unserer Versuchsstation angewandt, und die lange Zeit, während welcher wir nach dieser Methode arbeiten, mag ein Beweis dafür sein, dass die seinerzeit erhobenen Einwände zu beseitigen gewesen sind. Allerdings haben wir einige Punkte der Methode geändert und in dieser modifizierten Form bietet dieselbe gegenüber den bisherigen viele Vorteile, insbesondere, was Schnelligkeit der Ausführung anbetrifft. Wir haben diese Methode auch auf die Mischdünger ausgedehnt und werden später über die Art dieser Kalibestimmung berichten. Natürlich müssen dem Chemiker die für die Analyse notwendigen Hilfsmittel zur Verfügung stehen, und wollen wir zunächst die in unserem Laboratorium gebräuchlichen besprechen.

Zum Abfiltrieren des Kaliumniederschlages verwenden wir die Neubauer-Gooch-Tiegel, von denen wir 7 Stück im Gebrauche haben. Die Tiegel haben sich sehr gut bewährt, und können wir dieselben unseren Fachgenossen nur empfehlen, sie laufen gut und klar, und wenn nach längerem Gebrauch die Filtriergeschwindigkeit nachlässt oder gar versagt, so darf man nur äusserlich die Sieböffnungen des Bodens mit einem spitzen Gegenstande, am besten mit einer Nadel, ausputzen, um wieder die gewünschte Filtriergeschwindigkeit zu erreichen. Ferner kommt es hin und wieder vor, dass die Tiegel nicht sofort klar laufen, doch wird in diesem Falle durch einmaliges Zurück-

[1]) Landw. Versuchsstationen 57, 11.
[2]) Landw. Versuchsstationen 57, 461.

sen der Flüssigkeit gewöhnlich ein klares Filtrat erhalten. Wenn
h längerem Gebrauch die innere Filterschicht Risse aufweist, was
r bei sachgemäſser Behandlung der Tiegel nicht vorkommen
fte, und trotz wiederholten Zurückgiessens das Filtrat nicht klar
d, so ist die Reparatur der Filterschicht und die Einsendung des
gels an die Platinschmelze notwendig. Das Reinigen des Tiegels
dem angesammelten Platinschwamm geschieht am besten mit Hilfe
es stumpfen Federmessers, doch muss man dabei vorsichtig sein, um
innere Filterschicht nicht zu verletzen.

Zum Reduzieren des Kaliniederschlages im Leuchtgasstrom haben
r einen Apparat konstruiert, den wir auf den Tafeln I und II wieder-
ben. Figur 1 auf Tafel I zeigt den Apparat von vorne gesehen im
brauche, Figur 2 auf Tafel I von hinten gesehen ausser Gebrauch. Der
pparat ermöglicht es gleichzeitig 5 Reduktionen vorzunehmen, er besteht
s einem Stativ mit 5 Brennern und 5 Waschflaschen, die auf einem Holz-
sten durch Holzleisten befestigt sind. Die Waschflaschen werden mit
Wasser beschickt und ermöglichen so, die Stärke des Gasstromes anzu-
eigen. Zur Regulierung des Gasstromes sind in die Schlauchverbindungen
Hähne von Hartgummi eingeschaltet. Als Zuleitungsröhren und Deckel für
lie Tiegel dienen die für die Rose'schen Tiegel aus porösem Ton
gefertigten. Die Tonröhrchen sind vermöge eigens hierzu konstruierter
Klemmschrauben nach allen Richtungen beweglich. Im übrigen dürfte
lie Konstruktion des Apparates aus den Abbildungen erkenntlich sein.

Das Eindampfen der wässerigen Kalisalzlösungen mit Platinchlorid
geschieht auf einem von Prof. Halenke konstruierten kontinuierlichen
Wasserbade, auf dem gleichzeitig 7 Schalen Platz haben. Das Wasser-
bad, das bei geringem Gas- und Wasserverbrauch viel leistet, ist wie
der vorher besprochene Apparat von der Firma C. Desaga, Heidel-
berg hergestellt worden. Figur 1 auf Tafel II zeigt das Wasserbad mit
einem hierüber konstruierten Abzuge (in heruntergelassenem Zustande)
und Figur 2 auf Tafel II das Wasserbad mit heraufgezogenem Abzuge.

Um die Arbeit des Ausrechnens der Analyse zu ersparen, haben
ir eine »Tabelle zum Ausrechnen der gewogenen Menge Platin auf
en Prozentgehalt K_2O bei Anwendung von 0,5 *g* Substanz« aufgestellt.
Wir geben diese Tabelle unserer Arbeit im Anhange bei. Zur Berechnung
t der von Neubauer aufgestellte Faktor 0,48108 benutzt worden.

Bei Ausführung der Analyse verfahren wir abweichend von der
n Neubauer beschriebenen Methode folgendermaſsen.

Zunächst waschen wir die in die Neubauer-Tiegel filtrierten Niederschläge nur mit Alkohol aus, und stellen dann die Tiegel auf eine mäfsig erwärmte Metallplatte, wir vernachlässigen also, um eine Manipulation zu ersparen, das Auswaschen mit Äther, was aber wohl keine besondere Bedeutung haben dürfte.

Ferner glühen wir den Tiegel nach beendigter Reduktion im Gasstrome noch zirka 2 Minuten über freier Flamme eines Teclu-Brenners. Es kommt nämlich hin und wieder vor, dass der Gasstrom nicht so genau reguliert werden kann, um alles Kaliumplatinchlorid zu Platin zu reduzieren, dass vielmehr, insbesondere bei Anwesenheit von viel Magnesiasalzen, noch geringe Mengen des Kaliniederschlages beim Schmelzen des Salzes mit eingeschlossen und der Reduktion entzogen werden, was an einer schwach gelblichen Färbung der Reduktionsmasse erkenntlich ist. Durch starkes Glühen über freier Flamme während einiger Minuten werden nun diese letzten Reste von Kaliumplatinchlorid zersetzt.

Endlich verwenden wir an Stelle der von Neubauer vorgeschlagenen kalten 5-prozentigen Salpetersäure eine heisse 15-prozentige, indem wir die Säure auf den Tiegelinhalt in einem Porzellangefäss auf einem siedenden Wasserbade einwirken lassen. Durch diese intensive Behandlung, die die Neubauer-Gooch-Tiegel im Gegensatz zu den früher benutzten mit Asbestfiltern ohne Nachteil gestatten, werden auch die in der Salzmasse enthaltenen Sulfate, namentlich der Gips, dessen Auswaschen vorher Schwierigkeiten machte, glatt gelöst, und es bedarf nicht einer nochmaligen Behandlung und Wägung des Tiegels, vielmehr werden sofort konstante Zahlen erhalten. Wir haben uns hiervon überzeugt, indem wir zu den abgewogenen 10 *g* Substanz der Kalisalze noch 5 *g* Gips mit auflösten und die Lösung wie üblich weiter behandelten, und haben dieselben Resultate erhalten, als ohne Zusatz von Gips. Ja wir haben die Platintiegel sogar mit 1 *g* Gips in fester Form beschickt und in der beschriebenen Weise mit heisser Salpetersäure behandelt. Der Gips hatte sich sofort vollständig gelöst, und der Tiegel wies nach nochmaliger Behandlung mit Säure dasselbe Gewicht auf wie vorher.

Wir verfahren also bei der Bestimmung des Kalis in Kalisalzen folgendermafsen:

10 *g* Substanz werden in der üblichen Weise in einem 500 *cc*-Kolben von Schottglas mit heissem Wasser aufgeschlossen. Von der resultierenden Lösung (10 *g* auf 500 *cc*) werden 25 *cc* = 0,5 *g* unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und der nötigen Menge Platinchlorid in einer Porzellanschale eingedampft. Der Rückstand wird in der von

ubauer beschriebenen Weise mit etwas Wasser und mit Alkohol genommen und in einen Neubauer-Gooch-Tiegel filtriert. Nach waschen des Niederschlages mit Alkohol wird der Tiegel auf eine sig erwärmte Metallplatte gestellt, um den Niederschlag zunächst zutrocknen. Alsdann wird letzterer vermöge des oben beschriebenen parates im Leuchtgasstrome reduziert. Es wird zunächst bei ganz iner, leuchtender Flamme erwärmt, die natürlich den Tiegel nicht ühren darf, dann wird, nach etwa 5 Minuten, der Gashahn etwas ter aufgedreht und die Flamme nicht leuchtend gemacht und schliess- nach weiteren 5 Minuten der Tiegel bei schwacher Rotglut Minuten erhitzt. Nach Beendigung der Reduktion werden die Tiegel einem Teclu-Brenner zwei Minuten lang über freier Flamme geglüht l dann nach dem Erkalten und Abspritzen der äusseren Wandungen mit sser ungefähr 15-mal mit heissem Wasser und 2—3-mal mit 15-prozentiger, ter Salpetersäure ausgewaschen. Sämtliche Tiegel werden dann in Porzellangefäss, das mit 15-prozentiger Salpetersäure beschickt wird, stellt. In das Gefäss und in die Tiegel selbst wird soviel Salpeter- ure gegossen, dass die Tiegel etwa zu $^3/_4$ in der Säure stehen. Das fäss wird mit einem Uhrglase bedeckt und $^1/_2$ Stunde auf siedendem asserbade erhitzt. Alsdann werden die Tiegel möglichst nach dem kalten, um das Arbeiten mit der heissen Säure zu vermeiden, mit Wasser sserlich abgespritzt und hinter einander mit warmen Wasser und Alkohol sgewaschen, geglüht und gewogen. Aus der gewogenen Menge Platin rechnet sich dann mit Hilfe der Tabelle der Prozentgehalt an Kali.

Wir haben nun eine Anzahl Vergleichsanalysen nach dieser Methode d der bisher an den landwirtschaftlichen Versuchsstationen gebräuch- ichen ausgeführt. Bevor wir die Ergebnisse dieser Untersuchungen itteilen, wollen wir zunächst die frühere »alte Methode« beschreiben, ie uns als Grundlage für die Vergleichsanalysen gedient hat.

10 *g* Substanz werden in einem 500 *cc*-Kolben $^1/_4$ Stunde mit twa 300 *cc* Wasser gekocht, alsdann mit etwas Salzsäure und soviel aryumchlorid versetzt, dass alle Schwefelsäure ausgefällt ist und ein leiner Überschuss an Chlorbaryum in der Lösung verbleibt. Nach dem rkalten und Auffüllen wird filtriert. Vom Filtrat werden 100 *cc* = 2 *g* einen 200 *cc*-Kolben pipettiert und nach gelindem Erwärmen mit mmoniak, kohlensaurem und oxalsaurem Ammon behandelt. Nach m Erkalten und Auffüllen wird filtriert. Vom Filtrate werden *cc* = 0,5 *g* in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand wird Trockenschranke getrocknet und die Schale zwecks Abrauchung

Für die Bestimmung des Kalis werden 100 *cc* = 2 *g* in einem 200 *cc* Kolben mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak in der Kälte behandelt. Nach dem Auffüllen und Filtrieren werden 50 *cc* = 0,5 *g* in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wird getrocknet, nach dem Abrauchen der Ammoniaksalze bis zum beginnenden Schmelzen geglüht und mit heissem Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen. Der Inhalt der Schale löst sich gewöhnlich in dieser verdünnten Salzsäure glatt auf. Sollte ein kleiner Rückstand verbleiben, was hin und wieder bei Salpetersuperphosphaten der Fall ist, so muss filtriert werden. Die salzsaure Lösung wird alsdann mit der nötigen Menge Platinchlorid versetzt — in der Regel genügen 2 *cc* (1 : 10) — eingedampft und nach der oben beschriebenen Methode weiter behandelt.

Um zu prüfen, ob die in der Lösung enthaltenen Phosphate bei dieser Methode störend auftreten könnten, haben wir eine Lösung von Superphosphat und reinen Kalisalzen in der beschriebenen Weise behandelt. Zunächst wurden das Superphosphat und die Kalisalze auf ihren Gehalt an Kali untersucht. Die diesbezüglichen Analysen ergaben.

Chlorkalium . .	gefunden	63,09 % K_2O,	berechnet	63,22 % K_2O
Schwefelsaures Kali	«	54,11 « «	«	54,07 « «
Superphosphat . .	«	0,14 « «		

Der Kaligehalt in den reinen Salzen wurde nach der von Neubauer modifizierten Methode, derjenige im Superphosphat nach der alten und der neuen von uns beschriebenen Methode bestimmt. Es wurden im Superphosphat gefunden:

nach der alten Methode . . . . . 0,16 % K_2O
nach der neuen Methode . . . . 0,14 « « .

Der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure betrug 18,02 %.

Die Kalisalze (Chlorkalium und schwefelsaures Kali) sind also absolut rein, und der Kaligehalt im Superphosphat ist so gering, dass er eigentlich vernachlässigt werden könnte, dennoch haben wir ihn in nachstehenden Untersuchungen berücksichtigt.

Ausgangsmaterial für die analytischen Belege waren wässerige Lösungen von

10 *g* Chlorkalium . . . . ⎫
10 *g* schwefelsaurem Kali . . . . ⎬ in 1000 *cc*
20 *g* Superphosphat (wie üblich ausgeschüttelt) ⎭

Von diesen Lösungen wurden 50 oder 75 *cc* Chlorkalium-, beziehungsweise Kaliumsulfatlösung und 50 oder 25 *cc* Superphosphat-

lösung in einen 200 *cc* Kolben pipettiert und nach der oben beschriebenen Methode zur Kalibestimmung verwandt. Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende:

1. 50 *cc* Chlorkaliumlösung + 50 *cc* Superphosphatlösung.

	Angewandte Menge *g*	*g* Platin berechnet	*g* Platin gefunden	% K_2O berechnet	% K_2O gefunden
Chlorkalium . . .	0,125	0,1643	0,1650	21,08	21,17
Superphosphat . . .	0,250	0,0007		0,09	
Summa . .	0,375	0,1650	0,1650	21,17	21,17

2. 50 *cc* Kaliumsulfatlösung + 50 *cc* Superphosphatlösung.

	Angewandte Menge *g*	*g* Platin berechnet	*g* Platin gefunden	% K_2O berechnet	% K_2O gefunden
Kaliumsulfat . . .	0,1250	0,1405	0,1405	18,02	18,02
Superphosphat . . .	0,2500	0,0007		0,09	
Summa . .	0,3750	0,1412	0,1405	18,11	18,02

3. 75 *cc* Chlorkaliumlösung + 25 *cc* Superphosphatlösung.

	Angewandte Menge *g*	*g* Platin berechnet	*g* Platin gefunden	% K_2O berechnet	% K_2O gefunden
Chlorkalium . . .	0,1875	0,2465	0,2465	37,95	37,95
Superphosphat . . .	0,1250	0,0004		0,06	
Summa . .	0,3125	0,2469	0,2465	38,01	37,95

4. 75 *cc* Kaliumsulfatlösung + 25 *cc* Superphosphatlösung.

	Angewandte Menge *g*	*g* Platin berechnet	*g* Platin gefunden	% K_2O berechnet	% K_2O gefunden
Kaliumsulfat . . .	0,1875	0,2108	0,2092	32,45	32,21
Superphosphat . . .	0,1250	0,0004		0,06	
Summa . .	0,3125	0,2112	0,2092	32,51	32,21

Die gefundenen Resultate stimmen also mit den theoretischen Zahlen zur Genüge überein, und es ist somit erwiesen, dass die in den Düngern

Für die Bestimmung des Kalis werden 100 *cc* = 2 *g* in einem 200 *cc* Kolben mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak in der Kälte behandelt. Nach dem Auffüllen und Filtrieren werden 50 *cc* = 0.5 *g* in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wird getrocknet, nach dem Abrauchen der Ammoniaksalze bis zum beginnenden Schmelzen geglüht und mit heissem Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen. Der Inhalt der Schale löst sich gewöhnlich in dieser verdünnten Salzsäure glatt auf. Sollte ein kleiner Rückstand verbleiben, was hin und wieder bei Salpetersuperphosphaten der Fall ist, so muss filtriert werden. Die salzsaure Lösung wird alsdann mit der nötigen Menge Platinchlorid versetzt — in der Regel genügen 2 *cc* (1 : 10) — eingedampft und nach der oben beschriebenen Methode weiter behandelt.

Um zu prüfen, ob die in der Lösung enthaltenen Phosphate bei dieser Methode störend auftreten könnten, haben wir eine Lösung von Superphosphat und reinen Kalisalzen in der beschriebenen Weise behandelt. Zunächst wurden das Superphosphat und die Kalisalze auf ihren Gehalt an Kali untersucht. Die diesbezüglichen Analysen ergaben.

Chlorkalium . .	gefunden	63,09 % K_2O,	berechnet	63,22 % K_2O
Schwefelsaures Kali	«	54,11 « «	«	54,07 « «
Superphosphat . .	«	0,14 « «		

Der Kaligehalt in den reinen Salzen wurde nach der von Neubauer modifizierten Methode, derjenige im Superphosphat nach der alten und der neuen von uns beschriebenen Methode bestimmt. Es wurden im Superphosphat gefunden:

nach der alten Methode	0,16 % K_2O
nach der neuen Methode	0,14 « « .

Der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure betrug 18,02 %.

Die Kalisalze (Chlorkalium und schwefelsaures Kali) sind also absolut rein, und der Kaligehalt im Superphosphat ist so gering, dass er eigentlich vernachlässigt werden könnte, dennoch haben wir ihn in nachstehenden Untersuchungen berücksichtigt.

Ausgangsmaterial für die analytischen Belege waren wässerige Lösungen von

10 *g* Chlorkalium	in 1000 *cc*
10 *g* schwefelsaurem Kali	
20 *g* Superphosphat (wie üblich ausgeschüttelt)	

Von diesen Lösungen wurden 50 oder 75 *cc* Chlorkalium-, beziehungsweise Kaliumsulfatlösung und 50 oder 25 *cc* Superphosphat-

g in einen 200 *cc* Kolben pipettiert und nach der oben beschrie-n Methode zur Kalibestimmung verwandt. Die Resultate dieser rsuchungen sind folgende:

0 *cc* Chlorkaliumlösung + 50 *cc* Superphosphatlösung.

	Angewandte Menge *g*	*g* Platin berechnet	*g* Platin gefunden	% K_2O berechnet	% K_2O gefunden
kalium . . .	0,125	0,1643	0,1650	21,08	21,17
phosphat . . .	0,250	0,0007		0,09	
Summa . .	0,375	0,1650	0,1650	21,17	21,17

0 *cc* Kaliumsulfatlösung + 50 *cc* Superphosphatlösung.

	Angewandte Menge *g*	*g* Platin berechnet	*g* Platin gefunden	% K_2O berechnet	% K_2O gefunden
msulfat . . .	0,1250	0,1405	0,1405	18,02	18,02
phosphat . . .	0,2500	0,0007		0,09	
Summa . .	0,3750	0,1412	0,1405	18,11	18,02

5 *cc* Chlorkaliumlösung + 25 *cc* Superphosphatlösung.

	Angewandte Menge *g*	*g* Platin berechnet	*g* Platin gefunden	% K_2O berechnet	% K_2O gefunden
kalium . . .	0,1875	0,2465	0,2465	37,95	37,95
phosphat . . .	0,1250	0,0004		0,06	
Summa . .	0,3125	0,2469	0,2465	38,01	37,95

5 *cc* Kaliumsulfatlösung + 25 *cc* Superphosphatlösung.

	Angewandte Menge *g*	*g* Platin berechnet	*g* Platin gefunden	% K_2O berechnet	% K_2O gefunden
iumsulfat . . .	0,1875	0,2108	0,2092	32,45	32,21
erphosphat . . .	0,1250	0,0004		0,06	
Summa . .	0,3125	0,2112	0,2092	32,51	32,21

Die gefundenen Resultate stimmen also mit den theoretischen Zahlen Genüge überein, und es ist somit erwiesen, dass die in den Düngern

enthaltenen löslichen Phosphate nicht hindernd in den Weg treten. Dass Ammonsalze und Nitrate, die zur Herstellung der Mischdünger verwandt werden, die Methode nicht ungünstig beeinflussen, bedarf wohl kaum der Begründung.

Wir haben nun eine grosse Anzahl von Analysen ausgeführt, um diese »neue Methode« mit der bisher üblichen »alten Methode« in ihren Resultaten vergleichen zu können. Wir geben die Ergebnisse dieser Analysen auf nachstehenden Tabellen bekannt und bemerken noch, dass die »alte Methode« genau so ausgeführt worden ist, wie wir sie oben für die Kalisalze beschrieben haben.

1. Kalisuperphosphat.

Lfde. No.	Jahr der Untersuchung	Journal-No.	Gehalt an wasserlösl. Phosphorsäure %	Gehalt an Kali (K_2O) Nach der alten Methode %	Nach der neuen Methode %	Nach der neuen Meth. mehr oder weniger % K_2O
1	1901	184	7,23	9,14	9,19	+ 0,05
2	„	1509	6,59	10,42	10,30	— 0,12
3	„	1549	7,19	8,92	9,00	+ 0,08
4	„	1565	6,50	8,58	8,85	+ 0,27
5	1902	143	7,19	8,36	8,08	— 0,28
6	1905	684	7,08	8,96	8,76	— 0,20
7	„	968	6,91	8,85	8,85	0
8	„	993	7,32	7,92	7,94	+ 0,02
9	„	1052	6,65	9,23	9,48	+ 0,25
10	„	1053	6,84	9,82	9,81	— 0,01
11	„	1084	6,54	7,64	7,46	— 0,18
12	„	1101	7,41	7,18	7,22	+ 0,04
13	„	1117	7,09	7,74	7,84	+ 0,10
14	„	1129	7,70	8,28	8,18	— 0,10

2. Kaliammoniaksuperphosphat.

Lfde. No.	Jahr der Untersuchung	Journal-No.	Gehalt an Ammoniak-Stickstoff %	Gehalt an wasserlösl. Phosphorsäure %	Gehalt an Kali (K_2O) Nach der alten Methode %	Nach der neuen Methode %	Nach der neuen Methode mehr oder weniger % K_2O
1	1901	381	1,53	8,13	4,05	3,95	— 0,10
2	„	961	4,58	9,02	8,70	8,76	+ 0,06
3	1905	713	2,00	6,90	8,71	8,85	+ 0,14
4	„	1141	1,76	6,72	8,50	8,47	— 0,03
5	„	1152	1,96	7,32	9,72	10,05	+ 0,33
6	„	1172	2,12	6,98	9,62	9,72	+ 0,10
7	„	1174	4,76	8,46	7,78	8,03	+ 0,25
8	„	1230	2,00	6,62	10,61	10,58	— 0,03

3. Kalisalpetersuperphosphat.

Lfde. No.	Jahr der Unter-suchung	Journal-No.	Gehalt an Salpeter-Stickstoff %	Gehalt an wasserlösl. Phosphor-säure %	Gehalt an Kali (K_2O) Nach der alten Methode %	Nach der neuen Methode %	Nach der neuen Methode mehr oder weniger % K_2O
1	1901	1358	0,15	6,34	4,33	4,57	+ 0,24
2	„	1387	2,31	7,23	11,02	10,87	— 0,15
3	„	1411	3,57	4,73	6,95	6,83	— 0,12
4	1905	574	3,44	5,21	7,46	7,65	+ 0,19
5	„	897	3,40	4,60	6,13	5,92	— 0,21
6	„	954	4,72	6,52	6,03	6,21	+ 0,18
7	„	1221	4,10	4,75	6,17	6,25	+ 0,08
8	„	1222	3,72	6,75	5,12	4,86	— 0,26
9	„	1223	4,25	4,47	8,38	8,27	— 0,11

Soll in den Mischdüngern nur der Gehalt an Kali bestimmt werden, so vereinfacht sich die Methode wie folgt:

10 *g* Substanz werden in einem 500 *cc*-Kolben mit etwa 300 *cc* Wasser 1/4 Stunde lang gekocht. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon versetzt, zur Marke aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrate werden 25 *cc* = 0,5 *g* in einer Platinschale eingedampft und wie oben beschrieben weiter behandelt.

Vergleichsanalysen nach dieser und der vorher beschriebenen Methode ergaben folgendes:

Lfde. No.	Jahr der Unter-suchung	Journ.-No.	Art des Mischdüngers	Gehalt an Kali (K_2O) Nach der neuen Methode I %	Nach der ab-gekürzten Methode I %	Differenz %
1.	1906	915	Kalisuperphosphat . .	7,36	7,60	0,24
2.	„	1052	„	10,92	10,82	0,10
3.	„	1099	„	7,36	7,36	0
4.	„	986	Kaliammoniaksuperphosphat . . .	6,54	6,54	0

Die zweite oben erwähnte Art der Ausführung zur Bestimmung des Kalis in Mischdüngern ist folgende.

Methode II: Von der wässerigen Lösung des Mischdüngers (20 *g* auf 1000 *cc*) werden 25 *cc* = 0.5 *g* Substanz in einer Platinschale eingedampft. Der Rückstand wird getrocknet, nach Abrauchen der etwa vorhandenen Ammoniaksalze über freier Flamme schwach geglüht, mit heissem Wasser aufgenommen, mit einem an einem Ende platt gedrückten Glasstabe gründlich zerrieben und filtriert. Im Filtrate wird dann das Kali in der oben beschriebenen Weise bestimmt.

Diese Methode hat gegenüber der ersteren den Vorteil, dass das Ausfällen mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, das Auffüllen und Filtrieren hier in Wegfall kommt. Dafür ist aber für ein sorgfältiges Zerreiben des Rückstandes in der Platinschale und quantitatives Auswaschen desselben Sorge zu tragen. diese Methode gibt auch zufriedenstellende Resultate, wie nachstehende Analysen beweisen.

Laufende No.	Jahr der Untersuchung	Journal-No.	Art des Mischdüngers	Gehalt an Kali: Nach der alten Methode % K_2O	Nach der neuen Methode I % K_2O	Nach der neuen Methode II % K_2O	Nach der neuen Methode II mehr oder weniger als nach der alten Methode % K_2O
1	1905	1052	Kalisuperphosphat	9,23	9.48	9,57	+ 0,34
2	„	1117	„	7.74	7,84	7,84	+ 0.10
3	„	713	Kaliammoniaksuperphosphat	8.71	8,85	8,95	+ 0.24
4	„	1141	„	8.50	8,47	8,23	— 0,27
5	„	1221	Kalisalpetersuperphosphat	6,17	6.25	6.35	+ 0,18
6	„	1223	„	8.38	8.27	8,13	— 0.25

Wir haben, wie gesagt, in unserem Laboratorium die erstere Methode zur Bestimmung des Kalis in Mischdüngern angewandt und haben bezüglich der letzteren weniger Erfahrung, insbesondere bei Ausführung von Massenanalysen. Unser Urteil über diese Methode II muss deshalb auf die vorstehenden Mitteilungen beschränkt bleiben.

Tabelle

zum Umrechnen der gewogenen Menge Platin auf den Prozent-Gehalt K_2O bei Anwendung von 0.5 *g* Substanz. (Faktor 0,48108.)

Von M. Kling.

Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %
0.0	0,00	20,0	1,92	40,0	3,85	60,0	5,77	80,0	7,70
5	0,05	5	1,97	5	3,90	5	5,82	5	7,74
1.0	0,10	21.0	2,02	41.0	3,95	61.0	5,87	81,0	7,79
5	0,14	5	2,07	5	3,99	5	5,92	5	7,84
2,0	0,19	22,0	2,12	42,0	4,04	62,0	5,97	82,0	7,89
5	0,24	5	2,17	5	4,09	5	6,01	5	7,94
3.0	0,29	23,0	2,21	43,0	4,14	63,0	6,06	83,0	7,99
5	0,34	5	2,26	5	4,19	5	6,11	5	8,03
4.0	0,39	24,0	2,31	44,0	4,23	64,0	6,16	84,0	8,08
5	0,43	5	2,36	5	4,28	5	6,21	5	8.13
5,0	0,48	25,0	2,41	45.0	4,33	65,0	6.25	85,0	8.18
5	0,53	5	2,45	5	4,38	5	6,30	5	8.23
6,0	0,58	26,0	2,50	46,0	4,43	66,0	6,35	86,0	8,27
5	0,63	5	2,55	5	4,47	5	6,40	5	8,32
7,0	0,67	27,0	2,60	47,0	4,52	67,0	6,45	87,0	8.37
5	0,72	5	2,65	5	4,57	5	6,49	5	8,42
8,0	0,77	28,0	2,69	48,0	4,62	68,0	6,54	88,0	8,47
5	0,82	5	2,74	5	4,67	5	6,59	5	8,52
9,0	0.87	29,0	2.79	49,0	4,72	69,0	6,64	89,0	8,56
5	0,91	5	2.84	5	4,76	5	6,69	5	8,61
10,0	0.96	30,0	2.89	50,0	4,81	70,0	6,74	90.0	8,66
5	1,01	5	2,94	5	4.86	5	6.78	5	8,71
11,0	1,06	31,0	2,98	51.0	4,91	71,0	6,83	91,0	8,76
5	1,11	5	3,03	5	5,96	5	6,88	5	8,80
12,0	1,16	32,0	3.08	52,0	5,00	72,0	6,93	92,0	8.85
5	1,20	5	3,13	5	5,05	5	6,98	5	8,90
13,0	1,25	33,0	3,18	53,0	5,10	73,0	7,02	93,0	8,95
5	1,30	5	3,22	5	5,15	5	7,07	5	9.00
14,0	1,35	34.0	3,27	54,0	5.20	74,0	7,12	94,0	9,04
5	1,40	5	3,32	5	5,24	5	7,17	5	9,09
15.0	1,44	35,0	3,37	55.0	5,29	75,0	7,22	95,0	9,14
5	1,49	5	3,42	5	5,34	5	7.26	5	9.19
16.0	1,54	36,0	3.46	56,0	5,39	76,0	7,31	96,0	9,24
5	1,59	5	3,51	5	5,44	5	7.36	5	9,28
17,0	1,64	37,0	3,56	57.0	5,48	77,0	7,41	97,0	9,33
5	1,68	5	3,61	5	5,53	5	7,46	5	9,38
18,0	1,73	38,0	3,66	58,0	5,58	78,0	7.50	98,0	9,43
5	1,78	5	3,70	5	5.63	5	7,55	5	9.48
19,0	1,83	39,0	3,75	59,0	5,68	79,0	7,60	99,0	9.53
5	1,88	5	3,80	5	5,72	5	7.65	5	9.57

Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %
100,0	9,62	120,0	11,55	140,0	13,47	160,0	15,39	180,0	17,32
5	9,67	5	11,59	5	13,52	5	15,44	5	17,36
101,0	9,72	121,0	11,64	141,0	13,57	161,0	15,49	181,0	17,41
5	9,77	5	11,69	5	13,61	5	15,54	5	17,46
102,0	9,81	122,0	11,74	142,0	13,66	162,0	15,58	182,0	17,51
5	9,86	5	11,79	5	13,71	5	15,63	5	17,56
103,0	9,91	123,0	11,83	143,0	13,76	163,0	15,68	183,0	17,61
5	9,96	5	11,88	5	13,81	5	15,73	5	17,66
104,0	10,01	124,0	11,93	144,0	13,86	164,0	15,78	184,0	17,70
5	10,05	5	11,98	5	13,90	5	15,82	5	17,75
105,0	10,10	125,0	12,03	145,0	13,95	165,0	15,87	185,0	17,80
5	10,15	5	12,07	5	14,00	5	15,92	5	17,85
106,0	10,20	126,0	12,12	146,0	14,05	166,0	15,97	186,0	17,90
5	10,25	5	12,17	5	14,09	5	16,02	5	17,94
107,0	10,30	127,0	12,22	147,0	14,14	167,0	16,07	187,0	17,99
5	10,34	5	12,27	5	14,19	5	16,11	5	18,04
108,0	10,39	128,0	12,31	148,0	14,24	168,0	16,16	188,0	18,09
5	10,44	5	12,36	5	14,29	5	16,21	5	18,14
109,0	10,49	129,0	12,41	149,0	14,33	169,0	16,26	189,0	18,18
5	10,54	5	12,46	5	14,38	5	16,31	5	18,23
110,0	10,58	130,0	12,51	150,0	14,43	170,0	16,36	190,0	18,28
5	10,63	5	12,56	5	14,48	5	16,40	5	18,3[illegible]
111,0	10,68	131,0	12,60	151,0	14,53	171,0	16,45	191,0	18,3[illegible]
5	10,73	5	12,65	5	14,57	5	16,50	5	18,4[illegible]
112,0	10,78	132,0	12,70	152,0	14,62	172,0	16,55	192,0	18,4[illegible]
5	10,82	5	12,75	5	14,67	5	16,59	5	18,[illegible]
113,0	10,87	133,0	12,79	153,0	14,72	173,0	16,64	193,0	18,[illegible]
5	10,92	5	12,84	5	14,77	5	16,69	5	18[illegible]
114,0	10,97	134,0	12,89	154,0	14,81	174,0	16,74	194,0	18[illegible]
5	11,02	5	12,94	5	14,86	5	16,79	5	1[illegible]
115,0	11,06	135,0	12,99	155,0	14,91	175,0	16,83	195,0	1[illegible]
5	11,11	5	13,04	5	14,96	5	16,88	5	1[illegible]
116,0	11,16	136,0	13,08	156,0	15,01	176,0	16,93	196,0	1[illegible]
5	11,21	5	13,13	5	15,06	5	16,98	5	[illegible]
117,0	11,26	137,0	13,18	157,0	15,10	177,0	17,03	197,0	[illegible]
5	11,31	5	13,23	5	15,15	5	17,08	5	[illegible]
118,0	11,35	138,0	13,28	158,0	15,20	178,0	17,12	198,0	[illegible]
5	11,40	5	13,33	5	15,25	5	17,17	5	[illegible]
119,0	11,45	139,0	13,37	159,0	15,30	179,0	17,22	199,0	[illegible]
5	11,50	5	13,42	5	15,34	5	17,27	5	[illegible]

Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %
200,0	19,24	220,0	21,17	240,0	23,09	260,0	25,02	280,0	26,94
5	19,29	5	21,22	5	23,14	5	25,06	5	26,99
201,0	19,34	221,0	21,26	241,0	23,19	261,0	25,11	281,0	27,04
5	19,39	5	21,31	5	23,24	5	25,16	5	27,08
202,0	19,44	222,0	21,36	242,0	23,28	262,0	25,21	282,0	27,13
5	19,48	5	21,41	5	23,33	5	25,26	5	27,18
203,0	19,53	223,0	21,46	243,0	23,38	263,0	25,30	283,0	27,23
5	19,58	5	21,50	5	23,43	5	25,35	5	27,28
204,0	19,63	224,0	21,55	244,0	23,48	264,0	25,40	284,0	27,33
5	19,68	5	21,60	5	23,52	5	25,45	5	27,37
205,0	19,72	225,0	21,65	245,0	23,57	265,0	25,50	285,0	27,42
5	19,77	5	21,70	5	23,62	5	25,55	5	27,47
206,0	19,82	226,0	21,74	246,0	23,67	266,0	25,59	286,0	27,52
5	19,87	5	21,79	5	23,72	5	25,64	5	27,57
207,0	19,92	227,0	21,84	247,0	23,77	267,0	25,69	287,0	27,61
5	19,96	5	21,89	5	23,81	5	25,74	5	27,66
208,0	20,01	228,0	21,94	248,0	23,86	268,0	25,79	288,0	27,71
5	20,06	5	21,99	5	23,91	5	25,83	5	27,76
209,0	20,11	229,0	22,03	249,0	23,96	269,0	25,88	289,0	27,81
5	20,16	5	22,08	5	24,01	5	25,93	5	27,85
210,0	20,21	230,0	22,13	250,0	24,05	270,0	25,98	290,0	27,90
5	20,25	5	22,18	5	24,10	5	26,03	5	27,95
211,0	20,30	231,0	22,23	251,0	24,15	271,0	26,07	291,0	28,00
5	20,35	5	22,27	5	24,20	5	26,12	5	28,05
212,0	20,40	232,0	22,32	252,0	24,25	272,0	26,17	292,0	28,10
5	20,45	5	22,37	5	24,29	5	26,22	5	28,14
213,0	20,49	233,0	22,42	253,0	24,34	273,0	26,27	293,0	28,19
5	20,54	5	22,47	5	24,39	5	26,32	5	28,24
214,0	20,59	234,0	22,51	254,0	24,44	274,0	26,36	294,0	28,29
5	20,64	5	22,56	5	24,49	5	26,41	5	28,34
215,0	20,69	235,0	22,61	255,0	24,54	275,0	26,46	295,0	28,38
5	20,73	5	22,66	5	24,58	5	26,51	5	28,43
216,0	20,78	236,0	22,71	256,0	24,63	276,0	26,56	296,0	28,48
5	20,83	5	22,76	5	24,68	5	26,60	5	28,53
217,0	20,88	237,0	22,80	257,0	24,73	277,0	26,65	297,0	28,58
5	20,93	5	22,85	5	24,78	5	26,70	5	28,62
218,0	20,98	238,0	22,90	258,0	24,82	278,0	26,75	298,0	28,67
5	21,02	5	22,95	5	24,87	5	26,80	5	28,72
219,0	21,07	239,0	23,00	259,0	24,92	279,0	26,84	299,0	28,77
5	21,12	5	23,04	5	24,97	5	26,89	5	28,82

Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %
300,0	28,86	320,0	30,79	340,0	32,71	360,0	34,64	380,0	36,56
5	28,91	5	30,84	5	32,76	5	34,69	5	36,61
301,0	28,96	321,0	30,89	341,0	32,81	361,0	34,73	381,0	36,66
5	29,01	5	30,93	5	32,86	5	34,78	5	36,71
302,0	29,06	322,0	30,98	342,0	32,91	362,0	34,83	382,0	36,75
5	29,11	5	31,03	5	32,95	5	34,88	5	36,80
303,0	29,15	323,0	31,08	343,0	33,00	363,0	34,93	383,0	36,85
5	29,20	5	31,13	5	33,05	5	34,97	5	36,90
304,0	29,25	324,0	31,17	344,0	33,10	364,0	35,02	384,0	36,95
5	29,30	5	31,22	5	33,15	5	35,07	5	37,00
305,0	29,35	325,0	31,27	345,0	33,19	365,0	35,12	385,0	37,04
5	29,39	5	31,32	5	33,24	5	35,17	5	37,09
306,0	29,44	326,0	31,37	346,0	33,29	366,0	35,22	386,0	37,14
5	29,49	5	31,41	5	33,34	5	35,26	5	37,19
307,0	29,54	327,0	31,46	347,0	33,39	367,0	35,31	387,0	37,24
5	29,59	5	31,51	5	33,44	5	35,36	5	37,28
308,0	29,63	328,0	31,56	348,0	33,48	368,0	35,41	388,0	37,33
5	29,68	5	31,61	5	33,53	5	35,46	5	37,38
309,0	29,73	329,0	31,66	349,0	33,58	369,0	35,50	389,0	37,43
5	29,78	5	31,70	5	33,63	5	35,55	5	37,48
310,0	29,83	330,0	31,75	350,0	33,68	370,0	35,60	390,0	37,52
5	29,88	5	31,80	5	33,72	5	35,65	5	37,57
311,0	29,92	331,0	31,85	351,0	33,77	371,0	35,70	391,0	37,62
5	29,97	5	31,90	5	33,82	5	35,74	5	37,67
312,0	30,02	332,0	31,94	352,0	33,87	372,0	35,79	392,0	37,72
5	30,07	5	31,99	5	33,92	5	35,84	5	37,76
313,0	30,12	333,0	32,04	353,0	33,96	373,0	35,89	393,0	37,81
5	30,16	5	32,09	5	34,01	5	35,94	5	37,86
314,0	30,21	334,0	32,14	354,0	34,06	374,0	35,98	394,0	37,91
5	30,26	5	32,18	5	34,11	5	36,03	5	37,96
315,0	30,31	335,0	32,23	355,0	34,16	375,0	36,08	395,0	38,01
5	30,36	5	32,28	5	34,20	5	36,13	5	38,05
316,0	30,40	336,0	32,33	356,0	34,25	376,0	36,18	396,0	38,10
5	30,45	5	32,38	5	34,30	5	36,23	5	38,15
317,0	30,50	337,0	32,42	357,0	34,35	377,0	36,27	397,0	38,20
5	30,55	5	32,47	5	34,40	5	36,32	5	38,25
318,0	30,60	338,0	32,52	358,0	34,45	378,0	36,37	398,0	38,29
5	30,64	5	32,57	5	34,49	5	36,42	5	38,34
319,0	30,69	339,0	32,62	359,0	34,54	379,0	36,47	399,0	38,39
5	30,74	5	32,67	5	34,59	5	36,51	5	38,44

Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %
400,0	38,49	420,0	40,41	440,0	42,34	460,0	44,26	480,0	46,18
5	38,53	5	40,46	5	42,38	5	44,31	5	46,23
401,0	38,58	421,0	40,51	441,0	42,43	461,0	44,36	481,0	46,28
5	38,63	5	40,56	5	42,48	5	44,40	5	46,33
402,0	38,68	422,0	40,60	442,0	42,53	462,0	44,45	482,0	46,38
5	38,73	5	40,65	5	42,58	5	44,50	5	46,42
403,0	38,78	423,0	40,70	443,0	42,62	463,0	44,55	483,0	46,47
5	38,82	5	40,75	5	42,67	5	44,60	5	46,52
404,0	38,87	424,0	40,80	444,0	42,72	464,0	44,64	484,0	46,57
5	38,92	5	40,84	5	42,77	5	44,69	5	46,62
405,0	38,97	425,0	40,89	445,0	42,82	465,0	44,74	485,0	46,66
5	39,01	5	40,94	5	42,86	5	44,79	5	46,71
406,0	39,06	426,0	40,99	446,0	42,91	466,0	44,84	486,0	46,76
5	39,11	5	41,04	5	42,96	5	44,88	5	46,81
407,0	39,16	427,0	41,08	447,0	43,01	467,0	44,93	487,0	46,86
5	39,21	5	41,13	5	43,06	5	44,98	5	46,91
408,0	39,26	428,0	41,18	448,0	43,10	468,0	45,03	488,0	46,95
5	39,30	5	41,23	5	43,15	5	45,08	5	47,00
409,0	39,35	429,0	41,28	449,0	43,20	469,0	45,13	489,0	47,05
5	39,40	5	41,32	5	43,25	5	45,17	5	47,10
410,0	39,45	430,0	41,37	450,0	43,30	470,0	45,22	490,0	47,15
5	39,50	5	41,42	5	43,35	5	45,27	5	47,19
411,0	39,54	431,0	41,47	451,0	43,39	471,0	45,32	491,0	47,24
5	39,59	5	41,52	5	43,44	5	45,37	5	47,29
412,0	39,64	432,0	41,57	452,0	43,49	472,0	45,41	492,0	47,34
5	39,69	5	41,61	5	43,54	5	45,46	5	47,39
413,0	39,74	433,0	41,66	453,0	43,59	473,0	45,51	493,0	47,43
5	39,79	5	41,71	5	43,63	5	45,56	5	47,48
414,0	39,83	434,0	41,76	454,0	43,68	474,0	45,61	494,0	47,53
5	39,88	5	41,81	5	43,73	5	45,65	5	47,58
415,0	39,93	435,0	41,85	455,0	43,78	475,0	45,70	495,0	47,63
5	39,98	5	41,90	5	43,83	5	45,75	5	47,68
416,0	40,03	436,0	41,95	456,0	43,87	476,0	45,80	496,0	47,72
5	40,07	5	42,00	5	43,92	5	45,85	5	47,77
417,0	40,12	437,0	42,05	457,0	43,97	477,0	45,90	497,0	47,82
5	40,17	5	42,09	5	44,02	5	45,94	5	47,87
418,0	40,22	438,0	42,14	458,0	44,07	478,0	45,99	498,0	47,92
5	40,27	5	42,19	5	44,11	5	46,04	5	47,96
419,0	40,31	439,0	42,24	459,0	44,16	479,0	46,09	499,0	48,01
5	40,36	5	42,29	5	44,21	5	46,14	5	48,06

Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %	Pt *mg*	K_2O %
500,0	48.11	510,0	49,07	520,0	50,03	530,0	50,99	540,0	51,96
5	48.16	5	49,12	5	50.08	5	51.04	5	52,00
501,0	48,20	511.0	49,17	521,0	50.13	531,0	51,09	541.0	52.05
5	48.25	5	49,21	5	50,18	5	51.14	5	52.10
502,0	48,30	512,0	49,26	522,0	50.22	532.0	51,19	542,0	52,15
5	48,35	5	49.31	5	50,27	5	51,24	5	52.20
503,0	48.40	513,0	49,36	523,0	50,32	533,0	51,28	543.0	52.25
5	48.44	5	49,41	5	50,37	5	51,33	5	52.29
504.0	48,49	514,0	49,46	524,0	50.42	534,0	51.38	544.0	52,34
5	48,54	5	49,50	5	50.47	5	51.43	5	52.39
505.0	48,59	515,0	49.55	525,0	50.51	535,0	51,48	545,0	52.44
5	48,64	5	49,60	5	50.56	5	51,52	5	52.49
506.0	48.69	516,0	49,65	526,0	50,61	536,0	51,57	546.0	52.53
5	48.73	5	49.70	5	50.66	5	51.62	5	52.58
507,0	48.78	517,0	49,74	527.0	50.71	537,0	51,67	547.0	52,63
5	48.83	5	49,79	5	50,75	5	51,72	5	52,68
508,0	48,88	518.0	49,84	528.0	50,80	538.0	51,76	548.0	52,73
5	48.93	5	49,89	5	50,85	5	51,81	5	52.77
509.0	48.97	519,0	49.94	529,0	50,90	539.0	51,86	549.0	52,82
5	49.02	5	49,98	5	50,95	5	51,91	5	52,87

Das Aufschliessen von Silikaten mittels Flusssäure und Salzsäure.

Von

Fritz Hinden.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des Mineralogisch-Geologischen Institutes der Universität Basel.)

Zur Bestimmung der Alkalien in Silikaten wird meistens das feine Gesteinspulver mit Flusssäure behandelt, welche nachträglich durch Abrauchen mit Schwefelsäure verdrängt wird.

Diese Aufschliessungsmethode geht glatt vor sich, nur bringt sie die Unannehmlichkeit mit sich, dass jetzt die entstandenen Sulfate durch weitere Operationen in die entsprechenden Chloride übergeführt werden müssen. Diese Operationen schliessen aber einerseits bedeutende Zeitverluste, andererseits mehr oder weniger Fehlerquellen in sich ein.

Mit Berücksichtigung des Gesetzes der Massenwirkung habe ich deshalb angenommen, dass das zunächst mit Flusssäure allein behandelte

feine Gesteinspulver durch nachträgliches, mehrfaches Abdampfen mit Salzsäure vollständig in Lösung gebracht werden könne; dass durch diese Behandlung neben der Kieselsäure namentlich auch die gesamte Flusssäure entfernt werden könne, sämtliche anwesenden Basen als Chloride vorhanden sein werden und somit auch die Operationen zur Schwefelsäure-Entfernung bei der bisher allgemein üblichen Methode in Wegfall kommen. Meine Annahme hat sich, wie nachfolgend gezeigt wird, als richtig erwiesen.

Schon W. Knop[1]) hat ähnliche Versuche angestellt, wobei er sich jedoch nur mit dem Befeuchten des unlöslichen Flusssäure-Rückstandes mit Salzsäure begnügte. In einem Beispiel teilt Knop mit, dass er je 0,15 *g* KCl, NaCl, $FeCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ in einer Platinschale in 10 *cc* Wasser gelöst, 2 *g* reine Kieselsäure und eine zur Lösung genügende Menge Flusssäure zugesetzt und hierauf zur Trockne eingedampft hat. Den trockenen, erkalteten Rückstand befeuchtete er mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure und 10 *cc* absolutem Alkohol, worauf sich der Rückstand leicht von den Wänden der Platinschale los löste und mit 25—50 *cc* absolutem Alkohol in ein Becherglas gespült werden konnte. Er liess die saure Flüssigkeit einige Zeit zur Auflösung der Chloride von Eisen, Kalzium und Magnesium einwirken, fügte dann noch 100 *cc* Äther hinzu und liess 12 Stunden lang, zur Abscheidung der Kieselfluoralkalimetalle, stehen.

Auch E. Hintz[2]) berichtet in seinem Referat über die eben genannte Knop'sche Mitteilung, dass beim Behandeln eines kieselsäurereichen Minerals mit einer Mischung von $^1/_3$ rauchender Salzsäure und $^2/_3$ Flusssäure während dem Abdampfen sich einmal alles zu einer klaren Flüssigkeit löst, allein beim weiteren Eindampfen entweiche Salzsäure, und es sollen sich neben den Chloriden des Eisens, Aluminiums, Kalziums und Magnesiums die Kieselfluoralkalimetalle wieder bilden.

A. Vorversuche.

1. Einwirkung von Salzsäure auf Kalziumfluorid.

Aus den bisherigen Mitteilungen könnte man zur Annahme gelangen, dass sich das Kalziumfluorid selbst bei Gegenwart grösserer Mengen von Flusssäure äusserst leicht in das Chlorid umsetzt und darin

[1]) Chem. Zentralblatt (3. F.) **18**, 347.

[2]) Diese Zeitschrift **22**, 421.

verharrt. Nach Dammer[1]) und auch aus meinen eigenen Erfahrungen bei Anstellung der diesbezüglichen Versuche geht hervor, dass sich beim Erhitzen von Kalziumfluorid in einem Flusssäure-Salzsäure-Gemisch das Fluorid bald auflöst, beim Verdünnen mit Wasser fällt es aber zum grössten Teil wieder aus. Es wird sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand bilden zwischen Kalziumfluorid und Kalziumchlorid, je nach der vorhandenen Flusssäure-, beziehungsweise Salzsäure-Menge. Beim einmaligen Eindampfen mit Salzsäure bleibt deshalb auch stets eine gewisse Menge Flusssäure an Kalzium gebunden im Rückstand, denn beim Aufnehmen mit nur schwach angesäuertem Wasser geht derselbe nur teilweise in Lösung. Um den hierzu nötigen Beweis experimentell zu erbringen, stellte ich mir zunächst künstlichen Flussspat dar, und zwar aus reinem gefälltem kohlensaurem Kalk einerseits und reiner Flusssäure andererseits.

Von diesem künstlichen, gut getrockneten Flussspat wurden 0,5020 *g* in einer Platinschale mit 20 *cc* konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vorsichtig einmal eingedampft, der trockene Rückstand mit schwach saurem Wasser aufgenommen, filtriert, das Zurückgebliebene ausgewaschen, nach Veraschen des Filters schwach geglüht, und gewogen. Es wurde gefunden 0,2670 *g* $CaFl_2$, entsprechend **53,2 %** Ungelöstem.

Dampft man aber den Flussspat wiederholt mit Salzsäure bis zur Trockne ab, dann wird jedesmal neben der Salzsäure eine gewisse Menge Flusssäure mit verflüchtigt, bis schliesslich nur noch Chlorid vorhanden ist.

1,0860 *g* künstlicher Flussspat ging nach sechsmaligem Eindampfen mit je 10 *cc* Salzsäure (1 : 1, spezifisches Gewicht 1,10) beim Aufnehmen mit Wasser glatt in Lösung.

Bekanntlich sind die natürlichen Mineralien infolge ihrer grösseren Dichte bedeutend schwerer angreifbar als künstliche.

0,5430 *g* natürlicher, feinst gepulverter Flussspat ergab nach sechsmaligem Eindampfen mit je 10 *cc* Salzsäure (1 : 1) immer noch 0,1155 *g* $CaFl_2$, entsprechend 21,2 % Ungelöstem.

2. Einwirkung von Salzsäure auf kieselfluorwasserstoffsaure Alkalien.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiFl_6 zerfällt beim Eindampfen für sich in ihre beiden Komponenten Siliziumfluorid, $SiFl_4$, und Fluor-

[1]) Handbuch der Chemie **2**, S. 309 (1894).

wasserstoffsäure, 2 HFl, welche sich beide durch Eindampfen verflüchtigen lassen. Lässt man nun Salzsäure auf kieselfluorwasserstoffsaure Alkalien in der Wärme einwirken, so wird sich auch hier, analog dem Vorgang beim Kalziumfluorid, ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen salzsauren und kieselfluorwasserstoffsauren Alkalien herstellen. Beim Eindampfen wird sich daher eine bestimmte Menge der durch die im Überschuss zugesetzte Salzsäure jetzt frei gewordene Kieselfluorwasserstoffsäure in ihre Komponenten spalten und sich neben der Salzsäure verflüchtigen. Bei mehrmaliger Wiederholung dieser Operation können schliesslich nur Alkalichloride übrig bleiben.

1. Versuch. Zum experimentellen Beweis dieser Annahme wurden 5 *g* reines Ätzkali und 5 *g* Ätznatron auf der Tarierwage abgewogen und in 500 *cc* Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden zunächst 25 *cc* (= 0,5 *g* Alkalihydrat) in eine gewogene Platinschale abpipettiert, mit 10 *cc* Salzsäure (1 : 1) angesäuert, eingedampft, die restierenden Alkalichloride wie üblich geglüht, gewogen und als Summe gefunden:

$$KCl + NaCl = 0{,}6555\,g, \text{ entsprechend } 0{,}3520\,g \text{ Cl.}$$

2. Versuch. Eine zweite Menge von 25 *cc* unserer Alkalilösung wurde mit 1 *g* reiner Kieselsäure[1] und 10—20 *cc* Flusssäure versetzt und hierauf zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde nun sechsmal nacheinander mit je 20 *cc* Salzsäure (1 : 1) abgedampft und jedesmal auf dem Wasserbade scharf getrocknet. Trotzdem beim nochmaligen Versetzen mit angesäuertem Wasser nicht alles in Lösung ging, wurde dennoch in der Platinschale abgedampft und der Rückstand nach schwachem Glühen gewogen. Der Rückstand betrug **0,8030** *g* (statt 0,6555 *g*). Derselbe, mit heissem Wasser wieder aufgenommen, enthielt noch eine grössere Menge Kieselsäure. Nach dem Abfiltrieren dieser letzteren konnte jedoch im Filtrat eine bedeutende Menge Chlor festgestellt werden. Das Filtrat enthielt **0,2072** *g* **Chlor** (statt 0,3520 *g*), woraus sich ergibt, dass immerhin eine beträchtliche Menge der Alkalimetalle in Chloride übergeführt worden war. Dass nicht alles in Lösung ging, beziehungsweise in Chloride umgesetzt wurde, liegt wohl, wie die nachfolgenden Versuche beweisen, nur daran, weil der Lösungsprozess, das Abdampfen mit Salzsäure, bei der verhältnismäfsig grossen Menge

---

[1] Diese, aus Natronwasserglas durch mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure (1 : 1) hergestellte Kieselsäure enthielt nur 0,13 % Verunreinigungen.

angewandter Substanz nicht hinreichend oft wiederholt wurde, was hier absichtlich unterlassen worden war.

Beide Versuche wurden deshalb mit einer, dem gewöhnlichen Alkaligehalte in Silikaten besser entsprechenden Menge Alkalilösung wiederholt.

3. Versuch. 5 *cc* Alkalilösung wurden mit 10 *cc* Salzsäure (1 : 1) angesäuert, eingedampft und die Alkalichloride gewogen und erhalten:

$$KCl + NaCl = 0{,}1315\ g.$$

Der Chlorgehalt dieser Menge wurde quantitativ bestimmt und ergab:

$$Cl = 0{,}0704\ g.$$

4. Versuch. 5 *cc* Alkalilösung wurden mit 0,5 *g* reiner Kieselsäure und zirka 15 *cc* Flusssäure versetzt, hierauf auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand zunächst mit einigen Kubikzentimetern eines Gemisches von Flusssäure und verdünnter Salzsäure (1 : 1) aufgenommen, zur Trockne gebracht und jetzt noch viermal mit je 10 *cc* Salzsäure (1 : 1) auf dem Wasserbade jeweils scharf zur Trockne abgedampft, schwach geglüht, gewogen und nach Abzug der geringen Kieselsäure-Verunreinigung erhalten:

$$KCl + NaCl = 0{,}1323\ g.$$

Beim Behandeln dieses Rückstandes mit Wasser ging derselbe leicht in Lösung. Der Chlorgehalt wurde ebenfalls quantitativ bestimmt und ergab:

$$Cl = 0{,}0704\ g.$$

Aus den Versuchen 3 und 4 ergibt sich somit beim Vergleich, dass die Alkalifluoride und die Alkalisilikofluoride, ebenso wie das Kalziumfluorid durch alleiniges, mehrfaches Abdampfen mit Salzsäure (1 : 1) vollständig und ohne besondere Schwierigkeiten in Chloride übergeführt werden können.

3. Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Kalium- und Natrium-Sulfat.

Zur Bestimmung der Alkalien müssen dieselben jeweils von den während der Untersuchung mehrfach hinzugekommenen Ammoniumsalzen vorerst befreit werden, was durch vorsichtiges Abrauchen leicht erreicht wird. Es lag deshalb der Gedanke nahe, zu versuchen, ob die Alkalisulfate, wie solche zum Beispiel bei der bisher üblichen Flusssäure-

Schwefelsäure-Aufschlussmethode erhalten wurden, nicht ebenfalls infolge Massenwirkung durch Abrauchen mit Chlorammonium leicht in Chloride überzuführen seien. Während einerseits H. Rose[1]) behauptet, dass beim Glühen von Kaliumsulfat mit 5—8 Teilen Ammoniumchlorid das erstere vollständig in Kaliumchlorid umgesetzt werden könne, hat andererseits E. Nicholson[2]) experimentell den gegenteiligen Beweis erbracht. Nicholson mischte eine abgewogene Menge von Natriumsulfat mit Ammoniumchlorid, löste in Wasser, dampfte auf dem Wasserbad zur Trockne, glühte vorsichtig und wiederholte diese Operation mehrmals. Es zeigte sich, dass in der Regel nur 1 %, höchstens 3 % des Sulfates in Chlorid überführt worden war.

5. Versuch. Ich wiederholte diesen Versuch in ähnlicher Weise, indem ich 0,1585 *g* eines Gemisches von Kalium- und Natrium-Sulfat (annähernd 1 : 1) zweimal mit je 2,5 *g* Ammoniumchlorid abrauchte. Im Rückstand bestimmte ich quantitativ das Chlor und erhielt **0,0085** *g* (statt 0,0704 *g*), welche Menge 12,05 % umgesetztem Kalium-Natriumsulfat entspricht. Wie man aus diesen Daten entnimmt, stimmen dieselben weder mit den Angaben von Nicholson noch mit jenen von Rose überein, sondern entsprechen einem Mittelwert.

4. Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Natrium- und Kaliumfluorid.

Während sich Kalium- und Natrium-Sulfat, wie eben gezeigt, nur sehr schwer mit Ammoniumchlorid umsetzen lassen, gehen nach dem folgenden Versuche die entsprechenden Fluoride glatt in Chloride über.

6. Versuch. 5 *cc* unserer Alkalilösung wurden mit Flusssäure angesäuert und hierauf eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, 2,5 *g* Ammoniumchlorid zugesetzt, wiederum zur Trockne verdampft, abgeraucht und schwach geglüht. Diese Operationen wurden noch einmal wiederholt und als Gewicht dieses Rückstandes erhalten:

$$\mathbf{KCl + NaCl = 0{,}1327}\ g.$$

Der Chlorgehalt dieser Menge wurde ebenfalls quantitativ bestimmt und in Übereinstimmung mit dem 3. Versuch gefunden:

$$\mathbf{Cl = 0{,}0700}\ g.$$

[1]) Poggendorf's Annalen **74**, 568.

[2]) Chem. Zentralblatt 1872, S. 726 und Chem. News **26**, 147; vergl. diese Zeitschrift **18**, 54.

B. Aufschluss von Silikaten nach der Flusssäure-Salzsäure-Methode.

1. Vorbereitung des Silikates zur Analyse.

Um mit Erfolg die Silikate nach der Flusssäure-Salzsäure-Methode aufschliessen zu können, muss man der Zerkleinerung der Substanz eine ganz besondere Sorgfalt widmen. Das Gestein wird zunächst im Stahlmörser — später im Achatmörser — so weit wie möglich zerkleinert und die gesamte in Angriff genommene Menge durch ein Sieb von 1600 Maschen pro Quadratzentimeter durchgelassen. Eisenteilchen, welche sich beim Verarbeiten im Stahlmörser stets dem Pulver beimengen, werden nun mit Hilfe eines Magneten demselben entzogen und gleichzeitig das Pulver nochmals gut durchgemischt. Von diesem Durchschnittsmuster werden nun im Achatmörser $1—1^1/_2$ *g* Substanz für den Flusssäure-Salzsäure-Aufschluss weiter zerrieben, wobei jeweils nur 0,1—0,2 *g* Substanz — eine Federmesserspitze voll — in Arbeit genommen wird. Diese Menge wird so lange durch eine kreisende Bewegung mit dem Pistill bearbeitet bis die Substanz an der Mörserwandung fest anhaftet, und bis das nun entstandene feine Mehl »schmiert«.

2. Aufschluss mit Flusssäure-Salzsäure.

Nachdem dieses feinste Mehl noch 1—2 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet ist, wägt man annähernd 1 *g* Substanz ab, gibt dieselbe in eine Platinschale, durchfeuchtet die Probe vorsichtig mit einigen Tropfen Wasser, setzt unter behutsamem Umrühren mit dem Platinspatel einen halben Platintiegel voll — 10 bis 15 *cc* — konzentrierte Flusssäure zu und dampft auf dem Wasserbad langsam zur Trockne. Jetzt nimmt man mit 5—10 *cc* Salzsäure (1 : 1) auf, setzt wieder etwa 10 *cc* Flusssäure hinzu und dampft nochmals ab. Die Flusssäure hat nun ihre Arbeit getan; die Hauptmenge der Kieselsäure hat sie in Siliziumfluorid übergeführt, welch' letzteres sich beim Abdampfen bereits verflüchtigte. Der Rückstand ist nun meistens rein weiss gefärbt und besteht aus den Fluoriden, beziehungsweise Kieselfluoriden der anwesenden Basen. (Hier und da vorkommende dunklere Partien rühren von Erzen oder von kohligen Substanzen her.) Jetzt wird mit dem Abdampfen mit Salzsäure begonnen, und zwar geschieht dies zirka sechsmal nacheinander auf dem Wasserbad mit je 10—20 *cc* Salzsäure (1 : 1). Bei blei- oder baryumhaltigen Silikaten ist die Konzentration der Salzsäure zu verringern, oder die Menge der jeweils angewandten verdünnteren Säure zu vergrössern.

Nach diesen Manipulationen werden nun alle Basen nur noch als Chloride vorhanden sein. Nach dem Aufnehmen mit schwach saurem, heissem Wasser muss daher der Rückstand klar in Lösung gehen, worauf die Trennung, beziehungsweise Bestimmung der vorhandenen Metalloxyde von Aluminium, Eisen, Mangan, Kalzium, Magnesium, Kalium und Natrium wie üblich erfolgen kann, wobei die Alkalien vorteilhaft nach der bekannten Quecksilberoxydmethode von den übrigen Metallen isoliert werden.

C. Silikate, welche nach der Flusssäure-Salzsäure-Methode aufgeschlossen oder analysiert wurden.

a) Qualitative Aufschlussversuche.

Die nachfolgend verzeichneten, natürlichen und künstlichen Silikate konnten mit Leichtigkeit nach der soeben besprochenen Methode aufgeschlossen werden. Es wurde jeweils etwa 1 *g* Substanz verwendet und die Aufgabe als gelöst betrachtet, sobald der Salzsäureabdampfrückstand mit schwach angesäuertem Wasser (basische Eisenchloride) in Lösung ging.

α) Natürliche Silikate.

1. Olivin vom Geisspfadpass.
2. Amphibolith vom Geisspfadpass.
3. Diallag aus dem Val Deserta.
4. Laterit von Moesi Ilir, Resid. Palembang, S. Sumatra.
5. Hornblendeschiefer vom Simplon.
6. Grünschiefer vom Banhorn.
7. Antigoriogneis von Crodo.
8. Granithornfels aus dem Cairascatal.
9. Clintonitphyllit von Brig.
10. Glimmeriger Bündnerschiefer von Pta. Maror.
11. Granathornfels von Crevola.
12. Albitschiefer von Visp.
13. Stilpnomelan vom Mont Chemin.
14. Granatglimmerschiefer von Bérisal.
15. Quarzitischer Schiefer von der Teggiolaspitze.
16. Gneisartiger Triasquarzit von Eisten.
17. Serizitschiefer aus dem Etzlital.

β) Künstliche Silikate (Gläser[1]).

1. Baryt-Leichtflint (Blei-Baryum-Kalium-Silikat).

Beim Zusatz der Flusssäure erhitzte sich die Probe stark unter gleichzeitigem Abscheiden einer grossen Menge eines schweren Niederschlages von Baryum- und Bleifluorid. Beim Abdampfen mit Salzsäure (1 : 1) löste sich der Niederschlag nur ziemlich hartnäckig. Es zeigte sich dabei, dass die verwendete Salzsäure zu konzentriert war, so dass das sich bildende Baryumchlorid nicht mehr in Lösung gehalten werden konnte und dadurch der Aufschluss erschwert wurde. Nach sechsmaligem Eindampfen mit je 20 *cc* Salzsäure verblieb immer noch ein ganz kleiner Teil beim Aufnehmen mit Wasser als Ungelöstes zurück. Ich filtrierte daher die Chlorbaryum enthaltende Lösung ab und spritzte den Rückstand wieder in die Platinschale zurück. Nach zweimaliger Behandlung mit je 10 *cc* Salzsäure (1 : 1) konnte auch der Rest in Wasser klar gelöst werden. Die Aufschlussdauer betrug 5 Stunden.

2. Gewöhnliches Leichtflint (Kalium-Blei-Silikat).

Ein fünfmaliges Abdampfen der Flusssäurereaktionsprodukte mit jeweils 40 *cc* Salzsäure (1 : 3) genügte, um alle Basen in Chloride zu verwandeln.

3. Schweres Flint.

Aufschluss wie bei No. 2. Die entstandenen Chloride lösten sich am Schlusse in 80 *cc* heissem, neutralem Wasser klar auf.

4. Borosilikat-Kron. (Natrium-Kalzium-Silikat mit Borsäure.)

Die Substanz wurde durch Flusssäure leicht zersetzt unter Abscheidung gallertartiger Borfluormetalle, welche trotz fünfmaligem Abdampfen mit je 20 *cc* Salzsäure (1 : 1) immer noch nicht vollständig zersetzt waren. Auch ein hierauf folgendes dreimaliges Abdampfen mit je 10 *cc* Methyl-Alkohol und Salzsäure zur Entfernung eventuell abgeschiedener Borsäure brachte nicht den gewünschten Erfolg. Ich filtrierte daher den Niederschlag ab, spritzte denselben aber nach der Trennung von der ursprünglichen Lösung wieder in die Platinschale zurück und behandelte noch zweimal mit Flusssäure und dann dreimal mit verdünnter Salzsäure, worauf alles leicht von Wasser gelöst wurde.

5. Schwerstes Baryt-Kron (Natrium-Kalzium-Baryum-Silikat).

[1]) Die Proben No. 1—5 sind optische Glassorten, welche mir die Firma Schott & Genossen, Jena, bereitwilligst zur Verfügung stellte.

Zum vollständigen Aufschluss war erforderlich eine viermalige Behandlung der Flusssäurereaktionsprodukte mit je 20 *cc* Salzsäure (1 : 1) und eine fünfmalige Behandlung mit je 40 *cc* Salzsäure (1 : 3).

6. Leicht schmelzbares Röhrenglas (Natrium-Kalzium-Silikat).

Der Aufschluss erfolgte durch siebenmaliges Abdampfen mit je 20 *cc* Salzsäure (1 : 1).

Da ich bei dieser Glassorte eine kürzere Lösungsdauer erwartet hatte, schien mir die Frage berechtigt, ob hier die Abwesenheit grösserer Mengen von Eisensalzen damit in Zusammenhang stehe. Ich wiederholte deshalb den Versuch mit der gleichen Menge Natrium-Kalzium-Silikat nochmals, wobei aber die zur Trockne abgedampften Flusssäurereaktionsprodukte mit 1 *g* Eisenchlorid versetzt wurden. Nach nur viermaligem Abdampfen mit je 20 *cc* Salzsäure (1 : 1) war alles glatt aufgeschlossen, woraus man annehmen darf, dass die Anwesenheit grösserer Mengen von Eisensalzen, wie dies bei den meisten natürlichen Silikaten der Fall ist, den Aufschluss begünstigt.

b) Quantitative Aufschlussversuche.

Ein Hornblendeschiefer nach der Flusssäure-Salzsäuremethode aufgeschlossen und analysiert, ergab folgende Resultate:

SiO_2	= 50,20 %
TiO_2	= 1,75 «
P_2O_5 Spur	= —
CO_2	= 1,55 «
SO_3	= —
Al_2O_3	= 16,66 «
Fe_2O_3	= 1,94 «
FeO	= 7,91 «
MgO	= 4,39 «
MnO Spur	= —
CaO	= 8,05 «
Na_2O	= 4,25 «
K_2O	= 2,06 «
H_2O	= 1,59 «
	100,35 %.

Bei Verwendung von genau einem Gramm Substanz zur Analyse wurde demnach an Alkalien gefunden:

$Na_2O = 0{,}0425\ g$, entsprechend $0{,}0802\ g$ NaCl,
$K_2O = 0{,}0206\ g$, « $0{,}0326\ g$ KCl,

Somit in Summa: **NaCl + KCl = 0,1128** *g*.

Ein zweites Gramm des gleichen Hornblendeschiefers wurde nach der bisher üblichen Flusssäure-Schwefelsäure-Methode aufgeschlossen und nach Überführung der Sulfate in Chloride die Alkalien in Summa bestimmt und gefunden:

NaCl + KCl = 0,1105 *g*.

Die Differenz aus den gefundenen Alkalichloridmengen der beiden Methoden beträgt 0,0023 *g* und ergibt auf die Summe der beiden Alkalioxyde umgerechnet nur eine Analysendifferenz von rund **0,13** %.

Qualitativer Nachweis von Gold und Platin in der anorganischen Analyse.

Von

Julius Petersen.

Im hiesigen Laboratorium haben wir bisher die gewöhnliche Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags benutzt, indem wir nach Isolierung der Sulfide von Gold, Platin, Zinn, Antimon und Arsen nach der Methode von R. Fresenius[1]) weiter verfuhren.

Dieses Verfahren haben wir im vorigen Semester verlassen und durch ein neues ersetzt, welches unten näher beschrieben werden soll.

Zu der Lösung der Metalle, die schwach sauer reagieren soll, wird ein Überschuss von Zink (in Form von Drehspänen) gesetzt, wodurch Quecksilber, Silber, Blei, Wismut, Kupfer, Kadmium, Platin, Gold, Arsen, Antimon, Zinn, nebst etwas Kobalt und Nickel[2]) auf das Zink in einer schwammigen oder körnigen Form niedergeschlagen werden; das Arsen wird grösstenteils als Arsenwasserstoff entweichen, was jedoch hier ohne Bedeutung ist. Wenn die Behandlung, die durch schwaches Erwärmen unterstützt werden kann, etwa eine Viertelstunde[3]) gedauert hat, wird

---

[1]) Diese Zeitschrift **25**, 200.

[2]) Kobalt und Nickel müssen also auch in der Lösung gesucht werden.

[3]) Wenn ausser Gold und Platin nur Quecksilber vorhanden ist, muss die Behandlung länger fortgesetzt werden (doch höchstens eine Stunde).

filtriert und das Filtrat ganz wie gewöhnlich weiter untersucht (Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag).

Der Metallniederschlag wird ausgewaschen und dann mit schwacher Salzsäure erwärmt; hierdurch wird der Überschuss von Zink, das Kadmium und Zinn nebst etwas Kobalt gelöst. Die Lösung wird abfiltriert und die nicht gelösten Metalle so lange mit Wasser ausgewaschen, dass das Waschwasser keine Chlorreaktion mit Silbernitrat mehr gibt. Nun wird mit schwacher Salpetersäure gekocht, wodurch Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Nickel in Lösung gehen, während der zurückbleibende Rest aus Gold und Platin nebst Antimon und Antimonsäure besteht. Dieser Rest wird — nach Filtrieren und Auswaschen — getrocknet und mit 1—2 Teilen Ammoniumnitrat und 5 Teilen Ammoniumchlorid gemischt und dann in einem Porzellantiegel erhitzt und zuletzt geglüht. Hierdurch verflüchtigt sich alles Antimon als Chlorantimon, während Gold und Platin unverändert zurückbleiben. Der Rückstand wird nun in wenigen Tropfen Königswasser gelöst und die Lösung in zwei Teile geteilt; der eine wird auf Platin mit konzentrierter Salmiaklösung, der andere auf Gold mit schwefliger Säure oder alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung geprüft.

Die oben erhaltene salzsaure und die salpetersaure Lösung werden vereinigt und nach dem Abstumpfen der freien Säure wie gewöhnlich mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wird ausser den Sulfiden von Quecksilber, Blei, Wismut, Kupfer und Kadmium auch Zinnsulfid enthalten können. Das Filtrat von diesem Schwefelwasserstoffniederschlag wird auf Kobalt und Nickel geprüft.

Auf Arsen und Antimon wird in einer besonderen Portion der ursprünglichen Lösung geprüft, indem die gewöhnliche Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages hier leicht und schnell zum Ziele führt, weil keine Rücksicht auf Gold und Platin genommen werden soll. (Der Nachweis von Zinn kann auch hier ausgeführt werden, geschieht aber am leichtesten in dem oben erwähnten, salzsauren Auszug mittels Quecksilberchlorids).

Da bei Ausführung der Analyse Zink angewandt wird, muss eine spezielle Prüfung auf dieses Metall angestellt werden. Man fällt zum Beispiel die ursprüngliche Lösung mit Natriumkarbonat, wodurch Gold und Platin nicht gefällt werden, und löst den ausgewaschenen Niederschlag in schwacher Salzsäure. Diese Lösung wird mit Schwefelwasserstoff

gefällt, dann wird filtriert und Natriumazetat zugesetzt; hierdurch wird das Zink als Sulfid gefällt (eventuell wird Schwefelwasserstoff eingeleitet).

In einer Analyse, die eine Lösung von Kupfersulfat, Wismutchlorid, Kadmiumsulfat, Platinchlorid, Goldchlorid, Arsenchlorür, Antimonchlorür, Zinnchlorid, Kobaltchlorür, Nickelsulfat, Eisenchlorid und Zinksulfat war, wurden alle Metalle nach der oben beschriebenen Methode leicht und sicher nachgewiesen. Die Lösung enthielt 0,04 % Platin, 0,01 % Gold und etwa 0,5 % von jedem der übrigen Metalle; 50 *cc* wurden in Arbeit genommen. Diese Analyse wurde von Herrn Assistent V. Farsöe ausgeführt, aber auch im Unterrichtslaboratorium hat die Methode sich als einfach und sicher gut bewährt.

Chemisches Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt Kopenhagen.

Über die quantitative Bestimmung von Kadmium.

Von

Dr. Carl Goldschmidt.

Kadmium fällt aus seinen Lösungen quantitativ aus beim Kochen der Kadmiumsalzlösungen in Gefässen von Aluminium bei Gegenwart von einer Spur Chromnitrat und Kobaltnitrat. Die Fällung ist quantitativ. Aluminium ist der Katalysator. Die Fällung ist so quantitativ wie die des Goldes durch Nickel, die des Silbers durch Kobalt beim Kochen der Lösungen. Auch bei Gegenwart anderer Metalle gelingt so die quantitative Bestimmung durch Katalyse.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Die Bestimmung löslicher Bestandteile in Grundstoffen und Präparaten will P. Van der Wielen[1]) möglichst nach einer festgesetzten Methode ausgeführt wissen; jedenfalls aber sollte bei mitgeteilten Werten die jeweilige Arbeitsweise, welche solchen Bestimmungen zu Grunde liegt, angegeben sein. Nach den Erfahrungen des Verfassers werden die zuverlässigsten Resultate von der Mazerationsmethode geliefert, nach welcher man die in Frage kommende Substanz mit der zehnfachen Gewichtsmenge des betreffenden Lösungsmittels extrahiert, von dem Auszug (unter Verwerfung des erst Ablaufenden) einen aliquoten Teil abfiltriert, diesen zur Trockne verdampft und den verbleibenden Rückstand nach dem vollständigen Trocknen wägt. Bei Verwendung von Wasser und Alkohol als Lösungsmittel ist eine Feuchtigkeitsbestimmung in der zu untersuchenden Probe erforderlich und der gefundene Wert in Rechnung zu ziehen.

Eine qualitative Rauchgasanalyse mit Kohle, die Hans Rygård[2]) angegeben hat, ist als eine Modifikation der Pfeiffer'schen[3]) Methode der Rauchgasuntersuchung anzusehen. Das wirksame Reagenz der letzteren, der Phosphor, dessen Verwendung gewisse Nachteile mit sich führte, ersetzt Rygård durch Kohle, welche sich auf einer an einem langen Stiel befestigten kleinen Schaufel befindet. Wird diese durch ein mit einer Glasscheibe zu verschliessendes Guckloch in den rotwarmen Rauchkanal eingeführt, so tritt alsbald Zersetzung der Kohle ein. Es entwickeln sich Gase, welche, sobald Sauerstoff den Rauchgasen beigemengt ist, mit leuchtender Flamme verbrennen, dagegen bei dessen Abwesenheit als schwarzer Rauch auf-

[1]) Pharmaceutisch Weekblad **41**, 426, durch Chem. Zentralblatt **75**, II, 630.
[2]) Bihang till Jernkontorets Annaler 1904, **5**, 156; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 393.
[3]) Journ. Gasbeleucht. 1898, **41**, 605.

treten. Weiterhin lässt der nach der vollständigen Zersetzung der Kohle bleibende Kokesrückstand einen Schluss auf das Fehlen oder die Gegenwart von Sauerstoff zu: im ersteren Falle glüht derselbe mit derjenigen Intensität, welche die Wände des Rauchkanals aufweisen, im letzteren jedoch mit erhöhter, seine Farbe wird sich also von der der Wände weniger oder mehr abheben.

Gilt es bei Ausführung dieser Methode natürlich als Bedingung. dass die Wandung des Rauchkanals dicht ist, so kann umgekehrt das Verfahren auch zur Entdeckung von Rissen oder Sprüngen in jener dienen, sobald man mit ganz geringen Mengen Sekundärluft oder ganz ohne dieselbe arbeitet. In diesem Falle werden sich etwaige undichte Stellen des Kanals bei Annäherung des Kohlestückchens als leuchtende Bänder an den Wänden bemerkbar machen.

Auf diese Weise kann die Prüfung von Martin- und Schweissöfen, vornehmlich jedoch von Retortenöfen in Gasanstalten erfolgen.

Ein Apparat zur Untersuchung von Gasen nach Angabe Rudolf Fieber's [1]) wird von der Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger. Wien I, in den Handel gebracht.

Dieser Apparat gestattet, den Gehalt eines Gasgemenges an Kohlenoxyd, Sauerstoff, schweren und leichten Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Wasserstoff neben einander festzustellen, und zwar geschieht die Bestimmung der drei ersteren Bestandteile auf dem Wege der Absorption. während diejenige der drei letzteren durch Explosion ausgeführt wird. Der Zusammenstellung der einzelnen Instrumente des Fieber'schen Apparats liegt folgendes Prinzip zu Grunde: Das zu analysierende Gasgemisch wird zunächst in einem Chlorkalziumrohr von Feuchtigkeit und festen Bestandteilen befreit und gelangt sodann in eine mit einer Teilung versehene Bürette, aus welcher ein gemessenes Volumen in die einzelnen Absorptionsgefässe hinübergedrückt wird. Sie bestehen aus zwei ineinander gestellten Behältern, welche durch eine an dem inneren angebrachte Öffnung mit einander kommunizieren, eine Form, welche bei Inanspruchnahme eines nur kleinen Raumes dessen möglichst grosse Ausnutzung gestattet. Ein viertes Absorptionsgefäss, welches der Apparat enthält und in der Regel nicht benutzt wird, dient entweder zur Kontrolle des durch Verbrennung festgestellten Kohlenoxyds oder — vornehmlich — zur Be-

[1]) Chemiker-Zeitung, **29**, 80.

stimmung dieses Gases (durch Absorption) in gewissen Fällen, in denen man den gewöhnlichen Weg aus Gründen der Vereinfachung nicht einschlagen will.

Ein anderer Teil des in der oben genannten Bürette befindlichen Gasgemenges wird nach dem Mischen mit Luft in die Explosionspipette übergeführt und hier verbrannt. Die Entzündung geschieht mit Hilfe eines Induktionsapparates, welcher durch zwei Trockenelemente in Tätigkeit versetzt wird. — Infolge der zweckmäfsigen Anordnung der einzelnen Instrumente unter einander, durch welche grosse Einfachheit und Sicherheit hinsichtlich der Arbeit geboten wird, und ferner durch ihre Vereinigung in einem Apparat, dessen Gewicht bei geringem Volumen nur 6,5 *kg* beträgt, zeigt der Fieber'sche anderen, in diese Kategorie gehörenden, gegenüber erhebliche Vorteile.

Über die Löslichkeit des Goldes in verschiedenen Oxydationsmitteln stellte Viktor Zenher [1]) Versuche an. Aus ihnen geht hervor, dass die Perhaloïde und Superoxyde der Metalle in Gegenwart von Schwefel- oder Phosphorsäure, ferner Jod-, Selen- und Tellursäure, sowie durch Elektrolyse gewonnener Sauerstoff auf Gold infolge voraufgehender Oxydation lösend einwirken.

Über Probenahme bei silberhaltigem Werkblei in Blöcken teilt J. Asbeck [2]) seine Erfahrungen mit.

Nachdem einem grösseren Quantum eingeschmolzenen und gut durchgerührten silberhaltigen Werkbleis eine Schöpfprobe entnommen und in dieser das Silber bestimmt worden war, wurde die ganze Masse in einzelne Blöcke von je 50 *kg* Gewicht gegossen. Um nun eine Vorstellung von der Verteilung des Silbergehaltes in jenen zu gewinnen, durchsägte man einen solchen Blok zweimal und entnahm ihm an verschiedenen Stellen Proben zur Analyse. Die erhaltenen Resultate wichen sowohl von demjenigen der Schöpfprobe als auch untereinander in hohem Grade ab, indem Differenzen bis über 500 *g* Silber per Tonne hervortraten. Merkwürdig erschien fernerhin an einzelnen dieser Zahlen, dass sie an Probeentnahmestellen gefunden wurden, an denen man ganz andere Werte vermutet hatte. So zum Beispiel sollte man annehmen, dass in dem mittleren Teil des Blokes, an welchem also das Blei am längsten

---

1) The Eng. and Min. Journ. **77**, 963 (1904) durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung **63**, 442.

2) Chemiker-Zeitung **29**, 78.

flüssig geblieben war, auch die grösste Silbermenge vorhanden gewesen sein müsste und umgekehrt. Diese Vermutung erwies sich jedoch als irrig, indem gerade an dünnen Stellen des Blocks, an welchen das Blei rasch erkaltete, ein grösserer Gehalt an Silber als in der Mitte des Blockes festgestellt wurde. — Nach seinen Versuchen glaubt der Verfasser eine wahre Durchschnittsproben ur durch Entnahme einer Schöpfprobe aus dem eingeschmolzenen und gut durchgerührten Werkblei erreichen zu können.

Diese Schöpfprobe, welche zirka 50 *g* betragen soll, wird entweder erst durch Ansieden angereichert und sodann abgetrieben oder direkt abgetrieben. Scheint die Verarbeitung einer grösseren Schöpfprobe erwünscht, so sind aus dieser zunächst durch Eingiessen in kaltes Wasser Granalien herzustellen, aus welchen die für die Untersuchung notwendige Menge genommen wird. Dagegen empfiehlt es sich nach dem Gesagten nicht, eine grössere Schöpfprobe in kleine Blöckchen zu giessen und aus diesen die Probe zu ziehen.

Über den Einfluss verschiedener Glassorten auf die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen stellten H. Schönewald und K. Barelt[1]) Versuche an. Aus diesen ging zunächst hervor, dass bei Wasserdampfdestillationen, welche in aus weichem (Natron-) Glase hergestellten Apparaten ausgeführt wurden, Alkali gelöst wird und in die Vorlage gelangt[2]). Der hierdurch auftretende Fehler verursachte, als man die Untersuchung auf stickstoffhaltige Substanzen mit etwa 14 % Proteïngehalt, also auf mit Ammoniakgas gesättigten Wasserdampf ausdehnte, ein um zirka 0,8 % (Proteïn) zu hohes Resultat, auf welches die Art und Weise der Kühlung — Luft- oder Wasserkühlung — einen nur unerheblichen Einfluss ausübte. Wurde dagegen an Stelle des weichen Glases Jenaer Glas[3]) verwendet, so betrug die Abweichung von dem tatsächlichen Werte höchstens + 0,25 % Proteïn und zeigte sich wiederum ziemlich unabhängig von der Kühlvorrichtung. Die Schlussfolgerungen, welche aus diesen Versuchen zu ziehen sind, ergeben sich aus dem Gesagten von selbst.

---

[1]) Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 793; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 385.

[2]) Wochenschr. Brauerei 1904, **21**, 523; vergl. diese Zeitschrift **44**, 213.

[3]) Unsere Quelle sagt: „Thermometerglas“, ob aber nicht doch Geräteglas gemeint ist? W. F. u. W. T.

Zur Quotientenbestimmung der Rübe empfiehlt Rümpler[1]) von Schleicher und Schüll, Düren, in den Handel gebrachte Einsatzhülsen für den Goochtiegel. Mit ihnen hat der Verfasser bei seiner Markbestimmungsmethode stets gute Erfolge erzielt.

Zur Wasserentnahme aus tiefen Gewässern benutzt E. Fricke[2]) folgenden Apparat, dessen Herstellung bei befriedigender Leistung in sehr einfacher Weise und ohne Aufwand grosser Kosten geschehen kann:

Ein etwa zwei Liter fassendes, starkwandiges und seitlich mit verzinnten Eisenrippen versehenes Blechgefäss wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Seine Bohrung trägt eine bis auf den Boden der Flasche reichende, zu einer Kapillare ausgezogene Glasröhre. Nachdem der Apparat durch ein Gewicht von zirka dreissig Pfund eine genügende Beschwerung erhalten hat, befördert man ihn schnell bis zur gewünschten Tiefe, aus welcher die Probe gezogen werden soll. Innerhalb des kurzen Zeitraums, welchen der Behälter zum Hinabgleiten gebraucht, dringen, wie dies durch einen Vorversuch festgestellt wurde, nur einige Tropfen des aus den oberen Schichten stammenden Wassers durch die Kapillare in die Flasche ein.

Dagegen erweist sich diese nach längerem Verweilen in der Tiefe mit einer grösseren oder kleineren Wassermenge gefüllt, welche infolge des dort herrschenden grossen Druckes durch die Kapillare eingepresst wurde.

Ein vereinfachter Bunsenbrenner mit Siebaufsatz, dessen Bau im Prinzip von Marshall angegeben wurde, ist von F. Allihn[3]) verbessert und vervollkommnet worden. Analog dem gebräuchlichen Bunsenbrenner strömt dem Brennerrohr das Gas durch ein seitliches Ansatzstück zu, welchem jedoch die Ausströmungsspitze (Piston) fehlt. Die Luft tritt durch das am unteren Ende offene Brennerrohr in dieses ohne weiteres oder mittels einer Reguliervorrichtung ein. An der oberen Mündung trägt das Brennerrohr einen Siebaufsatz, welcher eine in allen ihren Teilen gleichmäſsig heisse Flamme hervorruft, indem der innere kalte Raum fast völlig verschwunden ist. Aus diesem Grunde ist der

[1]) Deutsche Zuckerindustrie **29**, 1913; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 354.

[2]) Chemiker-Zeitung **28**, 1167.

[3]) Chemiker-Zeitung **29**, 34.

beschriebene Brenner besonders zum Erhitzen von Platingerätschaften geeignet, weil diese sowohl durch ungleichmäfsige Erwärmung als auch durch die im kalten Teil der Flamme vorhandenen, der unvollständigen Verbrennung des Gases entstammenden Kohlenwasserstoffe stark beschädigt werden.

Ein **Klärmittel für die Inversions-Polarisation** hat Nowakowski[1] in dem Quecksilberoxydulnitrat gefunden, welches erhebliche Vorzüge vor den sonst üblichen Reagenzien haben soll.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über die Charakterisierung von Laktonen mittels Hydrazins machen Blaise und A. Luttringer Mitteilungen[2]. Das Verfahren ist einfach und empfindlich und gab in allen untersuchten Fällen die besten Resultate. Man erhitzt das Lakton mit einem geringen Überschuss von Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade, bis alles Wasser entfernt ist. Nach dem Erkalten löst man den kristallinischen Rückstand in siedendem, absolutem Essigäther und lässt auskristallisieren. Die auskristallisierende Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, beinahe unlöslich in Äther. In heissem, absolutem Essigäther ist die Verbindung ziemlich stark löslich, in kaltem dagegen nur wenig. Die Kristalle zeigen einen wohl definierten Schmelzpunkt.

Diese, von den Verfassern Hydrazinlaktone genannten Verbindungen sind nicht, wie angenommen werden könnte, die Hydrazide der korrespondierenden Oxysäuren, sondern Additionsprodukte, entstanden durch Reaktion eines Moleküls Hydrazin mit der CO-Gruppe der Laktone. Ihre allgemeine Formel ist

```
O———— —|
|       |/NH — NH₂
C — · · · — C\
              OH
```

[1] Deutsche Zuckerindustrie **29**, 185; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 354.
[2] Comptes rendus **140**. 790.

Die Hydrazinlaktone reagieren wie das Hydrazin selbst, wenn auch langsamer; dabei wird das Lakton zurückgebildet. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt in der wässrigen Lösung bei 0° einen Niederschlag von Hydrazinsulfat. Benzaldehyd liefert nach mehrstündigem Schütteln Benzalazin. Phenylisocyanat bildet mit der Lösung des Hydrazinlaktons in absolutem Essigäther Hydrazodikarbonanilid. Bei allen diesen Reaktionen wird das ursprüngliche Lakton zurückgebildet. Bei 200° zersetzen sich die Verbindungen langsam unter Abspaltung von Hydrazin.

Die Verfasser beschreiben dann die Eigenschaften einiger der dargestellten Laktone näher.

Eisenchlorid als Reagens auf Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure schlägt L. Rosenthaler[1]) vor.

Fügt man zu der heissen wässerigen Lösung eines neutralen weinsauren Salzes tropfenweise Eisenchloridlösung, so entsteht an der Einfallstelle der Tropfen ein gelber amorpher Niederschlag, der sich zunächst wieder löst, bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid sich aber vollständig abscheidet. Die Reaktion tritt noch in 0,1-prozentiger Lösung ein. Der Niederschlag, ein weinsaures Eisenoxyd, löst sich schwer in Essigsäure, leicht dagegen in Salzsäure und Schwefelsäure, sowie in Alkalien, wie Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung. Beim Kochen wird aus den beiden letzteren Lösungen Eisenhydroxyd abgeschieden.

Mit oxalsauren und zitronensauren Salzen gibt Eisenchlorid ebenfalls Fällungen, die aber nur in verdünnten Lösungen entstehen.

Gibt man in der Kochhitze zu einer 0,1-prozentigen Kaliumoxalatlösung 1—2 Tropfen Eisenchlorid, so fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, während der analoge Zitrat-Niederschlag von gelblichroter Farbe ist. Letzterer fällt jedoch schon in 1-prozentiger Lösung nicht mehr aus, im Gegensatz zu den Oxalaten, bei denen noch in dieser Stärke Fällungen erhalten werden.

Auch nach folgender Reaktion lassen sich die drei Säuren noch unterscheiden: Versetzt man 2 *g* einer 25-prozentigen Weinsäurelösung mit 4 Tropfen einer 5-prozentigen Eisenchloridlösung, so tritt eine gelbe Färbung ein, während die entsprechende Reaktion mit Oxalsäure eine

---

[1]) Archiv der Pharmazie **241**, 479.

hellgrüne, die mit Zitronensäure eine bräunlich-gelbe Farbe hervorruft. Wendet man statt der freien Säuren die neutralen Salze an, so erhält man beim Tartrat braune, beim Oxalat grüne und beim Zitrat gelb-grüne Lösungen.

Verfasser stellt noch in einer Tabelle weitere Reaktionen der drei Säuren mit Rhodanammonium, Ferrocyankalium, Jodzinkstärke und Guajaktinktur zusammen. Dieselben sind aber wenig charakteristisch.

Ein kapillaranalytischer Salizylsäurenachweis mittels Eisenchlorids lässt sich nach Ph. Merl[1]) folgendermafsen bewerkstelligen:

Man hängt in den Äther oder Petroläther, welcher zur Ausschüttelung der zu untersuchenden Substanz diente, Filterpapierstreifen ein, die mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung getränkt sind. An den aus der Flüssigkeit herausragenden Enden der Streifen erscheinen alsbald Zonen von violetter Färbung, die rasch an Intensität zunimmt.

Es lassen sich auf diese Weise die geringsten Salizylsäuremengen erkennen.

Ein kolorimetrisches Verfahren zum Nachweis sehr geringer Zuckermengen besteht nach Ventre Pacha[2]) in der Einwirkung einer heissen, mit Schwefelsäure angesäuerten Zuckerlösung auf eine Mischung von Ammoniummolybdat und Nitrobenzol.

In einem Reagenzglas fügt man zu 10 *cc* der Zuckerlösung, welche vorher filtriert oder durch Bleiazetat geklärt wird, 12 Tropfen reine Schwefelsäure, hierauf 5 Tropfen einer alkoholischen Nitrobenzollösung (1 : 1) und schliesslich 20 Tropfen einer wässerigen, gesättigten Ammoniummolybdatlösung. Man erhitzt das Ganze zum Sieden, erhält darin 3 Minuten und giesst nun die Flüssigkeit in ein kleines Röhrchen. Alsbald entsteht eine Blaufärbung, welche mit dem Zuckergehalt an Intensität zunimmt. Durch Vergleich mit Lösungen von bekanntem Zuckergehalt lässt sich die Zuckermenge in der zu untersuchten Flüssigkeit annähernd bestimmen.

---

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1903, 624; durch Pharm. Zentralhalle **44**, 896.

2) Zentralbl. f. d. Zuckerind. 1902, 998; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **15**, 1272.

Neue Alkaloid-Reaktionen veröffentlicht Chem. and Druggist[1]). Werden Chinin und Conchinin mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und Kupfersulfatlösung zum Kochen erhitzt, so zeigt sich eine rötliche Färbung, welche durch Violett und Blau in Grün übergeht.

Für Pilokarpin ist nach Helet folgende Reaktion charakteristisch: Eine verdünnte Lösung des Alkaloids behandelt man mit Wasserstoffsuperoxyd, fügt einige Kubikzentimeter Benzol und einige Tropfen einer Kaliumbichromatlösung hinzu. Man schüttelt gut durch und lässt absitzen; die Benzolschicht erscheint alsdann violett gefärbt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen beschreibt Fritz Pregl[2]) eine neue Methode. Die Füllung der Röhren geschieht wie bei Lippmann und Fleissner[3]) mit Kupferoxydasbest. Halogene, Stickoxyde und Schwefel werden durch Bleisuperoxyd, Jod durch molekulares Silber absorbiert. Die Vergasung der Substanz geschieht durch einen Brenner, welcher durch ein Uhrwerk automatisch vorwärts bewegt wird. Die Geschwindigkeit der Vorwärtsbewegung kann je nach der Flüchtigkeit der Substanz innerhalb weiter Grenzen reguliert werden. Bezüglich der Einzelheiten der Methoden müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

Über die verschiedenen Abänderungen der Kjeldahl'schen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen haben H. C. Sherman und M. J. Falk[4]) vergleichende Untersuchungen angestellt. Dieselben ergaben im allgemeinen übereinstimmende Resultate mit den Angaben von Sherman, Laughlin und Osterbey[5]). Bei Substanzen, welche den Stickstoff in Form von Eiweiss, respektive eiweissartigen Verbindungen Aminen und Aminoverbindungen enthalten, genügt bei Anwendung von Quecksilber als Kontaktkörper und Kaliumsulfat zur Erhöhung des Siedepunkts der Schwefelsäure

---

1) Chem. and Druggist **61** [1186], 660; durch Journ. of the soc. of Chem. Ind. **21**, 1416.

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 1434.

3) Vergl. diese Zeitschrift **25**, 569.

4) Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 1469.

5) Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 367.

$^{1}/_{2}$-stündiges Erhitzen nach eingetretener Entfärbung der Flüssigkei - Alkaloide und Kohle müssen mindestens 2 Stunden nach eingetreten- Entfärbung, im ganzen mindestens 3 Stunden gekocht werden. Durch Zusatz von Kupfersulfat beim Aufschliessen wurden nicht höhere Resultate erhalten. Zufügen von Kaliumpermanganat bewirkte bei Kohlen etwas höhere Resultate, doch ist beim Zusetzen desselben Vorsicht geboten, da durch zu heftige Reaktion leicht Stickstoffverluste entstehen können. Man führt deshalb zweckmäſsig zwei Bestimmungen aus, die eine mit, die andere ohne Zusatz von Kaliumpermanganat.

Die Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung haben S. P. L. Sörensen und C. Pedersen erneut geprüft [1], da von Kutscher und Steudel [2]) behauptet wurde, dass diese Methode für verschiedene Substanzen zu niedrige Werte liefere. Die Verfasser erhielten aber bei den betreffenden Substanzen — Kreatine, Kreatinine, Harnsäure und Lysinverbindungen [3]) — Resultate, die mit den nach der Dumas'schen Methode erhaltenen, bei reinen Substanzen auch mit den berechneten Werten, übereinstimmten. Die Verfasser beschreiben ihre Arbeitsweise eingehend und teilen die Versuchsergebnisse mit, auf welche wir aber nur hinweisen können.

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts in Lysin und ähnlichen Verbindungen nach Kjeldahl wird von S. P. L. Sörensen und A. C. Andersen [4]) eingehend behandelt, nachdem schon Sörensen und Pedersen (vergl. vorstehendes Referat) konstatiert hatten, dass Lysin sich nur schwer nach Kjeldahl analysieren lasse. Dass Lysinverbindungen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zu wenig Stickstoff geben, kann nicht darin seinen Grund haben, dass ein Teil des Stickstoffs — wie Kutscher und Steudel [2]) annehmen — in Blausäure übergeführt wird, denn Lysinverbindungen können beliebig lange mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt werden, ohne dass Stickstoffverlust eintritt. Vielmehr ist nach Versuchen der Verfasser der zu niedrige Ausfall der Stickstoffbestimmung darauf zurückzuführen, dass bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Lysinverbindungen (zum Beispiel Lysin oder 2-ε-Diaminopimelinsäure) unter Ringschliessung

1) Comptes rendus des travaux du Laborat. de Carlsberg **6**, 126; vergl. auch Zeitschrift f. physiol. Chemie **39**, 513.

2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **39**, 12; vergl. diese Zeitschrift **43**, 325.

3) Vergl. das nächstfolgende Referat.

4) Zeitschrift f. physiol. Chemie **44**, 429.

Piperidinverbindungen entstehen, welch letztere — ebenso wie das Piperidin selbst und das Pyridin — nach der gewöhnlichen Kjeldahl'schen Methode nicht vollständig aufgeschlossen werden. Bei solchen Verbindungen muss daher die Kjeldahl'sche Methode modifiziert werden, und zwar kombiniert man am zweckmäfsigsten die Gunning'sche und die Arnold-Wedemeyer'sche Methode mit einander, das heisst, man setzt der Schwefelsäure sowohl Kaliumsulfat wie auch Quecksilber- und Kupferoxyd hinzu.

Demnach wird die Substanz zunächst mit einem Gemische von 1 *g* Quecksilberoxyd, 0,5 *g* Kupferoxyd, 5 *g* Kaliumsulfat und 20 *cc* konzentrierter Schwefelsäure $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde erhitzt, dann werden noch 15 *g* Kaliumsulfat zugesetzt und das Erhitzen noch 2—$2^1/_2$ Stunden fortgesetzt. Auf diese Weise wird sicher aller Stickstoff in Ammoniak übergeführt.

Da das Lysin ein sehr wichtiges Zersetzungsprodukt der meisten Proteïnstoffe ist, so empfiehlt es sich, bei der Analyse von Proteïnstoffen oder von Zersetzungsprodukten derselben immer zu untersuchen, ob eine Stickstoffbestimmung nach der gewöhnlichen Kjeldahl'schen Methode den gleichen Stickstoffgehalt wie eine Bestimmung nach der kombinierten Gunning-Arnold'schen Modifikation gibt; nur in diesem Falle darf die einfachere Kjeldahl'sche Methode verwendet werden. Bei der Kontrollbestimmung nach Gunning-Arnold ist es ratsam, mindestens 3 Stunden zu kochen.

Auf die Details dieser interessanten Arbeit, sowie auf die ausführlich angegebenen Beleganalysen können wir nur hinweisen.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak und Amiden beschreibt J. Effront[1]). Durch Versuche wurde zunächst folgendes festgestellt: Eine alkalische Hypochloritlösung kann unter Luftabschluss bei Tageslicht zirka 30 Stunden aufbewahrt werden, ohne dass Verluste an aktivem Chlor eintreten. Amide, Imide, Nitritbasen, Säureamide und Amidosäuren reagieren bei gewöhnlicher Temperatur auf Hypochlorit, wobei ein Verlust an aktivem Chlor stattfindet, welcher in direktem Verhältnis zu der angewandten organischen Substanz steht.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 4290.

Ammoniumbasen reagieren bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Hypochlorit.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen. In eine Flasche von 50 *cc* Inhalt bringt man 20 *cc* Chlorkalklösung mit einem Gehalt von 1,5—2 % aktivem Chlor, 20 *cc* Normal-Natronlauge und 1—5 *cc* einer 1-prozentigen Lösung der zu prüfenden Substanz. Dann füllt man die Flasche mit destilliertem Wasser auf, verschliesst sie und lässt sie 12—15 Stunden im Dunkeln stehen. Das nicht verbrauchte Chlor bestimmt man, indem man eine den 20 *cc* Chlorsalzlösung äquivalente Lösung von arseniger Säure zufügt, man säuert mit 20 *cc* Normal-Schwefelsäure an, fügt 10 *cc* einer konzentrierten Lösung von Natriumbikarbonat hinzu und bestimmt den Überschuss an arseniger Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung.

Nach dieser Methode verbraucht je 1 *g* Ammoniak (NH_3) 6,55 *g*, Hydrazinsulfat 3,4 *g*, Harnstoff 1,77 *g* aktives Chlor. Der Verfasser hat so den Reduktionswert einer Reihe von Alkoholbasen, Säureamiden und Amidosäuren bestimmt, worüber demnächst berichtet werden soll.

Die Methode erlaubt auch die Bestimmung des Ammoniaks in Trinkwasser. Zu einem Liter Wasser gibt man 20 *cc* Normalnatronlauge und 20 *cc* Chlorkalklösung, lässt 2—3 Stunden stehen und titriert das nicht verbrauchte Chlor nach obigen Angaben mit einer Arsenigsäure-Lösung, welche 4,585 *g* As_2O_3 und 13 *g* Natriumkarbonat im Liter enthält. Sind ausser Ammoniak auch Proteïnstoffe in dem Wasser enthalten, so dampft man ein Liter desselben mit kleinen Mengen Natriumkarbonat auf $^1/_4$ seines Volumens ein, wodurch alles Ammoniak entfernt wird. Man bestimmt alsdann den Proteïnstickstoff, indem man mit destilliertem Wasser wieder zu 1 *l* verdünnt und dann erst mit 20 *cc* Normalnatronlange und 20 *cc* Chlorkalklösung versetzt. Nach 14—16-stündigem Stehen bestimmt man das nicht verbrauchte Chlor zurück.

Von der angewandten Arseniklösung entspricht unter diesen Bedingungen 1 *cc*:

0,5000 *mg* Ammoniak,
0,4117 « Ammoniakstickstoff,
0,21503 « Proteïnstickstoff (Verdauungsprodukte),
0,17618 « « (native Eiweisskörper).



Über die Trennung der primären und sekundären Aminbasen berichten O. Hinsberg und J. Kessler[1]). Von Solonina[2]) ist **nachgewiesen** worden, dass die ursprüngliche Methode zur Trennung **primärer** und sekundärer Aminbasen mittels Benzolsulfochlorids[3]) mit zwei Fehlerquellen behaftet ist. Einmal geben einige primäre Basen mit Benzolsulfochlorid neben den normalen, in Alkali löslichen Monobenzolsulfamiden auch dibenzolsulfonierte Produkte $(C_6H_5 . SO_2)_2 N . R$, wodurch das Vorhandensein sekundärer Basen vorgetäuscht wird. Andererseits geben die Benzolsulfamide der höheren primären Basen der Fettreihe, sowie der hydrierten zyklischen Basen mit mehr als 6 Kohlenstoff-Atomen beim Behandeln mit Alkali vollkommen unlösliche, mit Wasser leicht dissoziierende Salze, so dass eine Trennung von den benzolsulfonierten sekundären Basen auf Grund der Löslichkeit nicht möglich ist.

Die Verfasser haben nun beobachtet, dass die normalen Dibenzolsulfamide $(C_6H_5SO_2)_2NR$ durch Erwärmen mit alkoholischem Natriumäthylat in die normalen Sulfamide $C_6H_5 . SO_2 . NH . R$ übergeführt werden, und dass sich die Monobenzolsulfonderivate der höheren primären Basen, welche in Alkali unlöslich sind, durch Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung in ätherunlösliche Natriumsalze überführen lassen. Die Benzolsulfamide sekundärer Basen sind in Äther löslich und werden von Natrium nicht verändert. Auf diese Beobachtungen gründen sich folgende Trennungsmethoden:

1. Primäre Basen mit weniger als 7 Kohlenstoff-Atomen von sekundären Basen.

Das Basengemisch wird mit dem vierfachen Molekulargewicht Kalilauge von 12 % versetzt[4]); dann fügt man nach und nach das $1\frac{1}{2}$-fache Molekulargewicht Benzolsulfochlorid unter Umschütteln hinzu und erwärmt zum Schluss, um die letzten Spuren des Sulfochlorids zu entfernen. Diese Mengenverhältnisse müssen möglichst eingehalten werden; bei den niederen Gliedern der aliphatischen Reihe empfiehlt es sich, unter Eiskühlung zu arbeiten und die Mischung von Kalilauge und Sulfochlorid zu dem Amin zu geben. Dann wird die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **37**, 906.

[2]) Chem. Zentralblatt 1897, II, 848 und 1899. II, 867.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **23**, 2963.

[4]) Liegt die wässerige Lösung eines Amins oder seines Salzes vor, so ist das angewandte Alkali entsprechend konzentrierter zu nehmen.

7,6 *cc*. Gefälschte Sirupe enthielten 0,10 bis 0,19 % Asche und verbrauchten 0,75 bis 2,0 *cc* Normalsäure.

Spaeth gelangt auf Grund seiner Untersuchungen zu folgender Regel für die Beurteilung: »Ein niedriger Säuregehalt[1]), ein Gehalt an zuckerfreiem Extrakt unter 1,3 *g*, vor allem aber ein Aschengehalt unter 0,20 *g* und ein geringerer Säureverbrauch für die Asche als 2 *cc* Normalsäure, sprechen deutlich für die Verwendung eines durch Wasserzusatz gefälschten Himbeerrohsaftes zur Darstellung des Sirups.«

In einer folgenden Arbeit fügt E. Spaeth[2]) diesen Beurteilungsnormen hinzu, dass reiner Himbeersirup weder fremde Farbstoffe noch Konservierungsmittel enthalten darf, und dass auch Stärkesirup oder künstliche Süssstoffe bei seiner Bereitung nicht verwendet werden dürfen. Über die beim Einkochen verwendete Zuckermenge gibt die Polarisation vor und nach der Inversion am besten Aufschluss. Gegen die Verwendung von Alkohol zur Konservierung des Rohsaftes hat der Verfasser nichts einzuwenden; beim Einkochen derartiger gespriteter Säfte verbleibt im Sirup ein Alkoholgehalt von 1,3 bis 5 %.

Stärkesirup weist der Verfasser durch die Polarisation der mit Presshefe vergorenen Siruplösung (20 *g* Sirup und 150 *g* Wasser) nach. Der Gärrückstand muss vor der Polarisation mit genügenden Mengen Bleiessig behufs Entfernung der Äpfelsäure ausgefällt und alsdann mit Natriumphosphat entbleit werden. Auch die Methoden von E. Beckmann[3]) werden empfohlen. — Saccharin kann nach der beim Wein vorgeschriebenen Methode[4]), Dulcin nach E. Morpurgo[5]) nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Salizylsäure bewährte sich das von W. Fresenius und L. Grünhut[6]) empfohlene Verfahren von Freyer. Man kann sie aber auch durch zweimaliges Ausschütteln mit einer Mischung von 3 Teilen leicht siedendem Petroläther und

---

[1]) In den untersuchten reinen Rohsäften betrug die Gesamt-Azidität, berechnet als Äpfelsäure, 1,44 bis 2,25 %, in den reinen Sirupen 0,43 bis 0,84 %. Bei verfälschten Sirupen lagen die Werte zwischen 0,21 und 0,56 %.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 920.

[3]) Diese Zeitschrift **35**, 263.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, A. V. u. E. *22*.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 104.

[6]) Diese Zeitschrift **38**, 298.

: Teilen Chloroform quantitativ in besonderer Reinheit gewinnen [1]).
Ian destilliert aus den Ausschüttelungsflüssigkeiten das Lösungsmittel orsichtig ab, löst den Rückstand nochmals in etwas Chloroform, filtriert n ein gewogenes Kölbchen, destilliert das Chloroform ab, verjagt die etzten Reste durch Einblasen von Luft, trocknet kurze Zeit auf dem Vasser-Trockenschrank und wiegt nach zweistündigem Stehen über schwefelsäure.

Um auf Benzoësäure zu prüfen, zieht Spaeth die mit Sand ingedampfte Siruplösung nach dem Ansäuern mit Äther aus, verdunstet lie Ätherlösung, reinigt den Rückstand durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und wiederholte Extraktion mit Äther und verfährt weiter nach len Angaben von E. Meissl [2]).

Borsäure kann nach den bekannten volumetrischen Methoden [3]) ermittelt werden.

Ein Zusatz der aus Himbeeren gewonnenen Fruchtessenz [4]) oder ein solcher von künstlichen Fruchtäthern lässt sich nicht nachweisen; da aber reiner Fruchtsirup kaum mit derartigen Substanzen parfümiert wird, so wird man mit ihnen verfälschte Ware meist an nderen Merkmalen als solche erkennen und deshalb beanstanden können.

In einer grösseren Arbeit beschäftigt sich auch A. Beythien [5]) mit Fruchtsäften und Marmeladen. Er beginnt mit der Feststellung, ass unter Himbeersirup von »normaler Beschaffenheit« ein Gemisch les roten ausgepressten Saftes der Himbeeren lediglich mit Rohrzucker u verstehen ist. Nicht jede Abweichung vom Normalen ist als eine

[1]) In einer neueren Arbeit (Allgemeine Chemiker-Zeitung 6, 123) hat E. Spaeth dieses Ausschüttelungsmittel auch zum qualitativen Nachweis ler Salizylsäure, und zwar ganz allgemein in Fruchtsäften, Essig, Wein und Obstwein empfohlen. Es besitzt vor der üblichen Äther-Petrolāthermischung len Vorzug, von den, die Eisenchlorid-Reaktion störenden Stoffen, wie Essigsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Gerbstoff, nichts aufzunehmen. Man schüttelt die zu prüfende Flüssigkeit mit der angegebenen Mischung — wenn nötig wiederholt — aus und schüttelt diese abgetrennte Lösung mit einigen Kubikzentimetern Wassern durch, denen man 1 bis 2 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung oder Eisenalaunlösung (1 : 100) zugesetzt hat. Bei Gegenwart von Salizylsäure färbt sich die wässrige Schicht violett.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift 21, 531.

[3]) Vergl. diese Zeitschrift 42, 119.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift 38, 721.

[5]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 6, 1095.

Verfälschung anzusehen, und eine solche erblickt der Verfasser im vorliegenden Falle auch nicht in dem Zusatze von Salizylsäure in den bislang festgestellten Mengen (etwa 0,02 %). Um so energischer tritt er dafür gegen Zusätze von künstlichen Farben und von Stärkesirup auf.

Für die amtliche Nahrungsmittelkontrolle genügt zunächst, neben der Prüfung auf Färbung und künstliche Süssstoffe, die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, die Polarisation der invertierten Lösung und die Fällung mit Alkohol, da hierdurch schon eine hinreichend sichere Auslese etwa verdächtiger Proben ermöglicht wird. Das spezifische Gewicht der Lösung 1 + 2 sinkt bei einem, normaler Weise, 60 bis 70 % Extrakt enthaltenden Himbeersirup nicht unter 1,0800 und zeigt bei geringeren Werten eine unzulässige Verdünnung mit Wasser an. Eine niedrigere Links-Polarisation als — 2° Wild oder gar eine Rechtsdrehung der invertierten 10-prozentigen Lösung im 200 *mm*-Rohr muss als Anzeichen des Vorhandenseins von Stärkesirup angesehen werden, dessen Gegenwart durch das Auftreten einer zähklebrigen Fällung beim Versetzen mit Alkohol näher bestätigt wird.

Für eine Schätzung des Stärkesirupgehaltes bedient sich der Verfasser der folgenden Berechnungsweise, deren Motivierung man im Original nachlesen möge, und die auf der Voraussetzung beruht, die Prozentgehalte des Stärkesirups an Dextrose und an Dextrin seien einander gleich, sowie auf der weiteren Voraussetzung, 1 *g* Dextrin zu 100 *cc* gelöst drehte im 200 *mm*-Rohr + 10,4° Ventzke.

Man bestimmt zunächst den prozentischen Rohrzuckergehalt nach Clerget und bezeichnet den so gefundenen Wert mit R. Ist ferner der nach der Zoll-Inversion gewichtsanalytisch bestimmte Gesamtzuckergehalt = Z, die Inversionspolarisation der 10-prozentigen Lösung im 200 *mm*-Rohr in Kreisgraden = P, und bezeichnet man den prozentischen Gehalt des Himbeersirups an fertig gebildetem Invertzucker (vor der Inversion) mit x, denjenigen an Dextrose (aus Stärkesirup stammend) mit y, und — nach obiger Voraussetzung — denjenigen an Dextrin gleichfalls mit y, so gelten die beiden folgenden Gleichungen:

$$x + y = Z - \frac{R}{0,95},$$

$$-0,1323\,x + 1,346\,y = \frac{P}{0,346} - \frac{R}{2,6048}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich sowohl x als auch y berechnen.

Für den Nachweis der Verwendung von verdünntem Saft oder von Nachpresse benutzt der Verfasser die Spaeth'schen Normen für Asche und Aschenalkalinität; er meint man könnte höchstens fragen, ob nicht eine Herabsetzung des Aschenminimums auf etwa 0,18 am Platze wäre.

Nach einem neuen Verfahren zur Herstellung von Himbeersaft soll derselbe nicht, wie üblich, aus gegorenen Früchten bereitet werden, sondern die Früchte werden angeblich frisch gepresst und die abfliessende Flüssigkeit soll, nach ziemlicher Klärung, mit 15 bis 16 % Alkohol versetzt und von dem entstandenen Niederschlage abfiltriert werden. Die ausfallenden Pektinstoffe sollen nun, so wurde behauptet, einen Teil der Mineralstoffe mit niederreissen und somit die Anwendbarkeit der Spaeth'schen Normen unmöglich machen. Beythien prüfte diese Behauptung experimentell nach und fand sie unrichtig; die Mineralstoffe und ihre Alkalinität werden tatsächlich nicht weiter vermindert, als wie es der Verdünnung des Saftes durch den Alkoholzusatz entspricht.

Die Arbeit gibt dann noch einige Analysen von selbst bereiteten Erdbeer- und Johannisbeersäften, die als Material für die Beurteilung entsprechender Fruchtsirupe dienen können. Ein Vergleich ihrer Zusammensetzung mit Erdbeer- und Johannisbeersirup des Handels lehrte, dass auch letztere aus verdünnten Rohsäften bereitet werden.

Im dritten Teile wendet sich Beythien schliesslich den Marmeladen zu, die er definiert als Erzeugnisse, die aus zerkleinerten Früchten und Rohrzucker entweder durch kaltes Mischen oder durch Einkochen bis zur halbfesten Konsistenz bereitet werden. Mit Rücksicht auf die durch P. Degener[1]) geschilderten Verhältnisse, soll ein Kapillärsirupzusatz von 10 %, falls er deklariert ist, geduldet werden.

Zur Untersuchung und quantitativen Schätzung des Dextringehaltes dienen die für Himbeersaft angegebenen Verfahren; ein Stärkesirupzusatz gilt bei Marmeladen für erwiesen, wenn die Inversionspolarisation der 10-prozentigen Lösung im 200 *mm*-Rohr weniger als 1° Wild nach links beträgt oder wenn gar Rechtsdrehung auftritt.

Zum Nachweis der Verwendung ausgepresster Obsttrester bestimmt der Verfasser unter Verwendung einer Einwage von 25 *g* die

---

[1]) Zur Frage der Jam- und Marmelade-Industrie. Berlin 1899.

in Wasser unlöslichen Stoffe. Aus der Zusammensetzung frischer Früchte lässt sich berechnen, dass für normale Marmeladen der Gehalt hieran nicht überschreiten darf.

bei	Gartenerdbeeren	1,85 %
«	Johannisbeeren	4,08 «
«	Walderdbeeren	5,23 «
«	Himbeeren	6,14 «

Eine deutliche Überschreitung dieser Werte in der Handelsware würde für Verwendung von Trestern bei deren Bereitung sprechen.

Über Untersuchung und Beurteilung der Fruchtsäfte, speziell des Himbeersaftes, erstatteten A. Juckenack und R. Pasternack[1]) ein ausführliches Referat auf der dritten Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker. Für den Nachweis der Verwendung gewässerter Rohsäfte in Himbeersirupen ziehen die Verfasser mit Spaeth und Beythien den Aschengehalt und die Aschenalkalinität heran; sie machen aber darauf aufmerksam, dass die von diesen Autoren angegebenen Grenzzahlen sich auf normale Sirupe mit etwa 65 bis 67 Gewichtsprozent Extrakt (Zucker), also etwa 33 bis 35 % Fruchtsaft beziehen. Da auch erheblich zuckerärmere Sirupe (mit 45 Gewichtsprozent Extrakt) im Handel vorkommen, so ist es erforderlich, die betreffenden Analysenzahlen entsprechend umzurechnen. Dies geschieht, indem man das Gesamtextrakt von 100 abzieht und Asche, sowie Aschenalkalinität in Prozenten dieses Restes ausdrückt. Nach Meinung der Verfasser kann man sagen, dass ein Himbeersirup, dessen Mineralstoffgehalt — in vorstehender Weise auf 100 *g* Saft (Succus) berechnet — 0,5 Gewichtsprozent und weniger beträgt, und bei dem für die Aschenalkalinität 5 *cc* Normalsäure und weniger gebraucht werden, als gewässert zu bezeichnen ist, und dass für normale Säfte als untere Grenzwerte die Zahlen 0,57 und 5,7 zutreffen. Die Verfasser weisen ausdrücklich darauf hin, dass bei dieser Beurteilungsweise ein etwaiger Mineralstoffgehalt des zum Einkochen verwendeten Zuckers dem Succus zu gute kommt.

Konservierungsmittel halten die Verfasser in der Fruchtsaftindustrie für völlig entbehrlich, da nach ihren Informationen ein Pasteurisieren der Säfte auch in grossen Betrieben sich durchführen lässt. Die Verwendung von Salizylsäure, Flusssäure — die den Roh-

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 8, 10.

säften als »Frut« zugesetzt wird und später vor dem Einkochen der Säfte mit Zucker durch Zusatz von Kalkverbindungen wieder quantitativ entfernt werden soll — sowie die Benutzung von Ameisensäure ist zu beanstanden. Verhältnismäfsig unbedenklich erscheint hiergegen ein Alkoholzusatz, obwohl er den Nachteil einer Verdünnung des Rohsaftes um etwa 15 Volumprozent mit sich bringt, wozu sich bei dem partiellen Wegkochen des Alkohols beim späteren Verkochen auf Sirup technische Nachteile, wie Aromaverlust, gesellen.

Auch eine Färbung, selbst eine solche mit Kirschsaft, ist nach den Verfassern unzulässig. Die Erfahrung hat gelehrt, dass es in der Regel nur mit Wasser. Nachpresse oder Stärkesirup hergestellte Sirupe sind, die gefärbt werden. Mischungen reinen Himbeersaftes mit reinem Kirschsaft sollten als solche deklariert werden.

Stärkesirup verschwindet nach Juckenack und Pasternack immer mehr aus den Fruchtsirupen des Handels und es »behauptet heute niemand ernsthaft, dass der Stärkesirup zur Verhinderung des Auskristallisierens des Zuckers notwendig sei«. Die Ermittelung des Stärkesirupgehaltes gründen die Verfasser auf das spezifische Drehungsvermögen der invertierten Trockensubstanz. Dasselbe schwankt bei reinen Himbeersirupen nur zwischen -18^{0} und $-21,5^{0}$, entspricht also fast immer nahezu demjenigen des reinen Invertzuckers. Andererseits ist das spezifische Drehungsvermögen der Stärkesiruptrockensubstanz $= +134,1^{0}$. Bezeichnet man nun mit $[\alpha]_D$ das an einem Fruchtsirup beobachtete spezifische Drehungsvermögen (bezogen auf Trockensubstanz), so enthält diese Trockensubstanz $\frac{21,5 + [\alpha]_D}{1,556}$ Prozente Stärkesirup-Trockensubstanz[1]). Setzt man den mittleren Wassergehalt des Stärkesirups zu $18^{0}/_{0}$, so lässt sich aus diesem Wert die Menge des zugesetzten Stärkesirups berechnen.

Die Extraktbestimmung erfolgt indirekt unter Benutzung der Tabelle von Windisch. 50 *cc* Saft werden mit 100 *cc* Wasser verdünnt und von dem Gemisch werden 100 *cc* abdestilliert. In dem Destillat wird der Alkoholgehalt bestimmt; der Destillationsrückstand wird auf 100 *cc* aufgefüllt, worauf man sein spezifisches Gewicht ermittelt. — Behufs Bestimmung der Inversionspolarisation werden

[1]) Im Original ist statt dieser Formel eine ausführliche, mit ihrer Hilfe berechnete Tabelle mitgeteilt. — Vergl. auch weiter unten S. 389.

10 *cc* Saft auf 75 *cc* verdünnt, nach der Zollvorschrift invertiert, auf 100 *cc* aufgefüllt, mit Tierkohle geklärt, filtriert und im 200 *mm*-Rohr polarisiert. Aus dem abgelesenen Drehungswinkel α und dem, wie eben angegeben, gefundenen Extrakt e findet man das zur Berechnung des Stärkesirups nach obiger Methode erforderliche spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = \frac{500\,\alpha}{e}$.

Die Arbeit enthält eine grosse Anzahl von Analysen und schliesst mit dem Abdruck des Gutachtens der kgl. preussischen wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen, welches den Zusatz von Salizylsäure zu Fruchtsäften für eine Verfälschung erklärt.

Die durch die vorstehend referierten Arbeiten geschaffenen Grundlagen zum Nachweis einer Wässerung des Rohsaftes erfuhren zuerst durch F. Evers[1]) Anfechtung. An 15 verschiedenen selbstgepressten Säften aus Himbeeren, die bei trockener Witterung gesammelt waren, fand er den Aschengehalt zwischen 0,39 und 0,53 %, im Mittel 0,43 % und die Aschenalkalinität zu 1,9 bis 2,8 *cc*, im Mittel 2,3 *cc*. Würde man diese Rohsäfte im üblichen Verhältnis 7 : 13 mit Zucker zu Sirup verkochen, so ergäbe sich für die fertige Ware: Asche 0,14 bis 0,19 %, im Mittel 0,15 %, Aschenalkalinität 0,7 bis 1,0 *cc*, im Mittel 0,8 *cc*. Man würde also, unter Zugrundelegung von Spaeth's Normen, in allen Fällen die Sirupe beanstandet haben, während sie doch tatsächlich rein waren. Diese an selbstgepressten Säften gewonnenen Ergebnisse fanden durchaus Bestätigung bei der Analyse von 10 aus dem Handel bezogenen, garantiert reinen Himbeer-Rohsäften, und Evers meint deshalb, die von Spaeth untersuchten Säfte müssten von ganz abnormen Himbeeren stammen.

Im übrigen weist Evers noch darauf hin, dass der Aschengehalt des zum Einkochen verwendeten Raffinadezuckers durchaus nicht vernachlässigt werden darf. Er fand in demselben Aschenmengen von 0 bis 0,15 % neben Alkalinitäten von 0 bis 0,9 *cc* Normalsäure.

Diesen Angaben von Evers sind nun eine ganze Reihe von Forschern entgegengetreten und es konnte gezeigt werden, dass sie keinesfalls der Norm entsprechen, wahrscheinlich aber geradezu fehler-

---

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **10**, 319; Chemiker-Zeitung **28**, 1004, 1096, 1133.

haft sind. Insbesondere wiesen zunächst E. Spaeth[1]), A. Beythien[2]), A. Juckenack und R. Pasternack[3]), und H. Lührig[4]) nach, dass weder das früher publizierte noch neu hinzugekommenes und in diesen Erwiderungen veröffentlichtes Analysenmaterial zu Gunsten der Richtigkeit von Evers Behauptung spricht. Auch zeigen alle Analysen ein wesentlich höheres Verhältnis von Alkalinität zu Gesamtasche als dasjenige. das Evers bei den seinigen fand. Beythien weist sogar darauf hin, dass eine relativ (das heisst im Verhältnis zur Gesamtasche) so niedrige Aschenalkalinität unmöglich dem entsprechen kann, was sich auf Grund des bekannten Gehaltes der Himbeersaftasche an Kaliumkarbonat vorausberechnen lässt, und er hat später in einer besonderen Arbeit[5]) an der Hand von 18 vollständigen Analysen und alsdann[6]) nochmals an 13 weiteren Analysen von Fruchtsaftaschen den vollgiltigen Beweis für diese Behauptung erbracht. Ever's Alkalinitätswerte müssen also unrichtig, und zwar zu niedrig, sein, und als Ursache des Minderbefundes geben Beythien sowohl als auch Lührig die Einwirkung der Verbrennungsprodukte schwefelhaltigen Leuchtgases auf die Asche an[7]). Ersterer empfiehlt deshalb die Verwendung von Spiritusbrennern bei der Herstellung der Asche, während letzterer durch Versuche zeigt, dass es genügt, die Platinschale beim Einäschern, entsprechend G. Lunge's[8]) Vorschlag, in eine gelochte Asbestpappe einzusetzen.

Lührig befürwortet im übrigen in der zitierten Arbeit »aus Zweckmäfsigkeitsgründen« eine Herabsetzung des Spaeth'schen Aschengrenzwertes auf 0,165 % für normal zusammengesetzte Himbeersirupe (7 Teile Succus und 13 Teile Zucker), während die Alkalinitätsgrenze von 2,0 *cc* beibehalten werden kann. Für Himbeer-Rohsaft der Ernte von 1904 kann ein Mindestaschengehalt von 0,5 *g*

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **8**, 538; Chemiker-Zeitung **28**, 1043.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **8**, 544.

[3]) Ebenda **8**, 548.

[4]) Ebenda **8**, 657.

[5]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 339.

[6]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 728.

[7]) Vergl. hierzu die älteren Mitteilungen von R. Woy, Zeitschrift f. öffentliche Chemie **8**, 389 und von A. Beythien, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 497.

[8]) Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 4. Auflage **1**, 224.

und eine Alkalinität von 6,0 *cc* verlangt werden. Eine Probe Lompenzucker, wie sie zum Einkochen der Früchte dient, gab 0,054 % Asche und eine Alkalinität von 0,5 *cc*.

Ein Beregnen der Beeren während der Ernte kann nach übereinstimmenden Versuchen von Beythien und von Lührig keine weitergehende Verdünnung des Rohsaftes als um 10 % hervorrufen. Da bei gerichtlichen Vernehmungen vielfach geltend gemacht wurde, eine nachgewiesene Verdünnung des Himbeersaftes rühre nicht von Wasserzusatz oder Nachpresse, sondern von einem behufs Nachdunkeln der Ware vorgenommenen Verschnitt mit Kirschsaft her, nahm Lührig Veranlassung, Analysen von solchem vorzunehmen. Es ergab sich, dass er sich in Beziehung auf Aschengehalt und Alkalinität nicht wesentlich von Himbeersaft unterscheidet.

Aus Lührig's Arbeit ist endlich noch hervorzuheben, dass er bei der Bestimmung der Inversionspolarisation der Bleiessigklärung den Vorzug vor der Tierkohleentfärbung gibt, weil letztere den störenden Einfluss der Äpfelsäure nicht zu eliminieren vermag [1]).

Mit ähnlichen Gründen, wie sie in den vorstehend referierten Abhandlungen enthalten sind, trugen auch P. Buttenberg [2]) einerseits und H. Matthes, F. Müller und O. Rammstedt [3]), andererseits zur Wiederlegung von Evers bei. Buttenberg legt besonderen Wert auf das Verhältnis zwischen Aschenalkalinität und Asche und er berechnet, nach Analogie des von mir [4]) in die Weinanalyse eingeführten Alkalinitätsfaktors, eine Alkalinitätszahl, das heisst die auf 1 *g* Asche umgerechnete Aschenalkalinität. Ich entnehme Buttenberg's Arbeit die folgende Übersicht der quantitativen Ergebnisse der im vorstehenden bereits referierten Arbeiten:

[1]) Diese Angabe trägt aber andererseits den schon vor längerer Zeit von Bittmann (vergl. diese Zeitschrift **37**, 153) und anderen gemachten Beobachtungen über die starke Beeinflussung des spezifischen Drehungsvermögens von Invertzucker durch Bleiessig keine Rechnung. L. G.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 141.

[3]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **10**, 480.

[4]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **5**, 338; diese Zeitschrift **38**, 496; Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 928.

a) Himbeersaft[1]).

Analytiker.	Zahl der Proben	Jahrgang	Extrakt, direkt	Mineralstoffe	Alkalinität	Alkalinitätszahl
E. Spaeth	20	1900	4,27	0 5147	6,64	12,9
A. Beythien . . .	4	1903	4,68	0.587	6,88	11,7
A. Juckenack und R. Pasternack .	5	1903 und 1904	4,53	0.597	6,52	10,9
A. Beythien . . .	7	1904	—	0,654	6,67	10,2
H. Lührig	25	1904	5,11	0,5668	7,18	12,6
P. Buttenberg . .	5	1904	4.80	0,684	8,17	11,9
Mittel . .	56	**1900—1904**	**4,68**	**0,6006**	**7,01**	**11.7**
Evers	26	1904	3,60 (!)	0,4423(!)	2,37 (!)	5,36 (!)

b) Nachpresse.

Analytiker.	Zahl der Proben	Jahrgang	Extrakt, direkt	Mineralstoffe	Alkalinität	Alkalinitätszahl
H. Lührig	2	1904	2,50	0,307	3,84	12,5
P. Buttenberg . .	3	1904	1,49	0,266	3,18	11,9
Mittel . .	5	1904	1,99	0.286	3,51	12,2

Aus der Arbeit von Matthes, Müller und Rammstedt hebe ich noch hervor, dass sie eine Reihe vergleichender Untersuchungen von Rohsaft und Nachpresse enthält, die aus denselben Beeren gewonnen wurden, und dass sie sich nicht nur auf Himbeersaft, sondern auch auf Johannisbeer-, Kirsch-, Erdbeer- und Heidelbeersaft erstreckt.

Endlich ist zu erwähnen, dass auch E. Lepère[2]) mit ähnlichen Gründen, wie die vorgenannten Autoren, Evers entgegengetreten ist. Seine Arbeit wirft aber noch ein neues und wesentliches Moment in die Diskussion. Er weist nach, dass Spaeth bei Aufstellung seiner Grenzzahl von 0,20 $^0/_0$, die später von Beythien auf 0,18 $^0/_0$ erniedrigt wurde, für den Aschengehalt lediglich die von ihm ausgeführten Analysen von 16 normalen Sirupen zu Grunde gelegt, seine eigenen Rohsaftanalysen aber gar nicht mit berücksichtigt hat. Wäre dies geschehen, so würde sich ein wesentlich anderes Resultat ergeben haben.

Bei den von Spaeth untersuchten 20 reinen Himbeer-Rohsäften schwankte der Aschengehalt zwischen 0,35 und 0,68 $^0/_0$. Von diesen

[1]) Die Zahlen bedeuten bei Beythien und Lührig *g* in 100 *cc*, bei den übrigen Analytikern *g* in 100 *g*.

[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **10**, 406.

20 Säften enthielten 7 (= 30 %) unter 0,50 % Asche, würden also Sirupe mit weniger als 0,18 % Asche liefern. Bei dem von Spaeth unter Nummer 8 aufgeführten Rohsaft mit 0,356 % Asche und 6,4 *cc* Aschenalkalinität käme man sogar auf einen normalen Sirup mit 0,12 % Asche. Auch Juckenack, der sich seine Grenzwerte für normale Rohsäfte: 0,57 % Asche und 5,7 *cc* Normalsäure aus den Spaeth-schen Zahlen für Sirupe rückwärts konstruiert, scheint es entgangen zu sein, dass von den vier anscheinend reinen Rohsäften, die er selber untersucht hat, drei dieser seiner Anforderung an Asche nicht genügen.

Man wird also berücksichtigen müssen, dass niedriger Aschengehalt, sogar abnorm niedriger Aschengehalt bis 0,12 %, noch kein Beweis für Wässerung zu sein braucht. Letztere kann erst als erwiesen gelten, wenn auch eine entsprechend niedrige Alkalinität hinzukommt (denn gegen den Grenzwert 2,0 *cc* ergab sich bis zu des Verfassers Arbeit noch keinerlei Einwand). Da unter diesen Umständen eine Reihe unzweifelhaft gewässerter Sirupe durchschlüpfen würde, so muss man in solchen Fällen den Extraktgehalt und Extraktrest heranziehen.

Die gleichen Betrachtungen über das Spaeth'sche grundlegende Analysen-Material stellte R. Hefelmann[1]) an. Wenn im Gegensatz zu den Rohsaftanalysen Spaeth's Analysen von Sirupen seinen Grenzwert von 0,2 % Asche zu rechtfertigen scheinen, so muss dennoch auch diese Grenzzahl — und mit ihr jede analoge — für unberechtigt erklärt werden, weil sie eine variable Unbekannte, den Aschengehalt des Zuckers, einschliesst. Diese Variable gereicht aber dem reellen Fabrikanten, der besten, das heisst möglichst aschefreien Zucker verwendet, zum Nachteil, während sie einem unredlichen Fabrikanten, der Raffinade geringerer Qualität verwendet, zum unberechtigten Vorteil gereichen kann. Dieselbe Variable verhindert aber auch eine richtige Zurückberechnung der Zusammensetzung des ursprünglichen Rohsaftes, wie sie Juckenack und Pasternack vorgeschlagen hatten. Eine Anzahl durchgeführter Rechenbeispiele beweisen die Richtigkeit dieser Deduktionen.

In einer weiteren Arbeit zeigt dann R. Hefelmann[2]), wie sehr diese letzt erwähnte Zurückberechnung noch weiter dadurch erschwert wird, dass über die Grösse eines beim Einkochen zum Sirup erfolgenden Verdampfungsverlustes, beziehungsweise über einen etwaigen partiellen oder

[1]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 281.
[2]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 329.

vollständigen Ersatz desselben durch Wasserzusatz dem Analytiker, der den Sirup begutachten soll, nichts bekannt ist. Da andererseits die Kenntnis des Verhältnisses zwischen Rohsaft und Zucker für die sachgemäfse Beurteilung von Bedeutung ist, hält es der Verfasser für erforderlich, dass die Fabrikanten sich auf ein ganz bestimmtes, ein für allemal einzuhaltendes Verhältnis zwischen Rohsaft und Zucker, beziehungsweise, bei Bedarf, auf etwa zwei zulässige derartige Rezepte, einigten. Hefelmann hält die Durchführung eines solchen Vorschlages für möglich.

Endlich hat R. Hefelmann[1]) darauf hingewiesen, dass die 1905er Himbeersäfte ganz besonders aschearm sind, so dass für sie die Spaeth'schen Grenzzahlen unzweifelhaft nicht mafsgebend sind. 18 Rohsäfte dieses Jahrganges, davon 8 aus sächsischen und 10 aus Werder'schen Beeren, ergaben im Mittel

Asche	0,437 %
Alkalinität der Asche	5,64 *cc*
Freie Säuren, berechnet als Äpfelsäure	1,561 %
(Gärungs-)Alkohol	2,99 %.

Würden die erwähnten 18 Rohsäfte im Arzneibuchverhältnis zu Sirup verkocht, so berechneten sich folgende Werte für Himbeersirup:

	Mittel	Maximum	Minimum
Asche	0,153 %	0,170 %	0,134 %
Alkalinität der Asche	1,97 *cc*	2,42 *cc*	1,73 *cc*.

Man muss zugeben, dass eine Fruchtsaft-Statistik über den Jahrgang 1905, zu welcher Beiträge von H. Lührig[2]), von A. Beythien und L. Waters[3]), von A. Juckenack[4]), von E. Baier[5]), von F. Morschöck[6]) und von R. Kržižan und W. Plahl[7]) vorliegen, diese abnorme Beschaffenheit der letzten Ernte durchaus bestätigt hat.

Die Ergebnisse dieser Statistik vereinige ich in folgender Tabelle, zu welcher ich zunächst bemerke, dass sich die Zahlenwerte von Juckenack und von Baier auf *g* in 100 *g* Saft, diejenigen der anderen Autoren auf *g* in 100 *cc* beziehen.

---

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11.** 261.
2) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10,** 714.
3) Ebenda **10,** 726.
4) Ebenda **10,** 729.
5) Ebenda **10,** 731.
6) Ebenda **10,** 733.
7) Ebenda **11,** 205.

Fruchtsaft-Statistik 1905.

Bezeichnung	Zahl der untersuchten Proben		Extrakt: aus dem spezifischen Gewicht berechnet	Extrakt: direkt ermittelt	Freie Säuren, ber. als Äpfelsäure	Asche	Aschenalkalinität cc Normalsäure	Alkalinitätszahl	Alkohol	Autor
Saft von roten Johannisbeeren	12.	Mittel	6,45	5,87	2,53	0,558	6.04	10,85	2,23	Lührig
		Maximum	9,39	9,02	2,71	0,628	6,90	12.68	3,89	
		Minimum	4,86	4,49	2,40	0,462	4.40	9,52	0,80	
Saft von schwarzen Johannisbeeren	2.	Mittel	10.21	9,82	3,77	0,742	9,55	12,93	2.16	Lührig
Kirschsaft	8.	Mittel	17,70	17,96	0,54	0,604	6,39	10,59	2,43	Lührig
		Maximum	19,50	20,08	0,75	0,737	7,50	11,20	2,74	
		Minimum	13,48	13,99	0,36	0,477	5,10	10.18	1.79	
Heidelbeersaft	10.	Mittel	9,55	9,56	1,10	0,273	3.27	11,93	0,47	Lührig
		Maximum	11.26	11,51	1,26	0,290	3,50	12,94	2.16	
		Minimum	6,79	7,08	0,93	0,257	3,00	10,90	0,08	
Brombeersaft	14.	Mittel	5,48	5,01	1,25	0,442	5,83	13,19	1,64	Lührig
		Maximum	8,17	7,75	1,53	0,501	6,35	14,15	2,72	
		Minimum	4,00	3,48	0,82	0,398	5,15	11,68	0,58	
Himbeersaft	25.	Mittel	4,44	4,00	1,76	0,445	5,72	12,85	2,95	Lührig
		Maximum	5,48	5,06	2,40	0,559	6,95	14,36	3,99	
		Minimum	3,56	3,19	1,30	0.348	5,00	10.65	2.16	
	22.	Mittel	—	—	—	0,483	5,81	12,0	—	Beythien und Waters
		Maximum	—	—	—	0,602	7,64	13,6	—	
		Minimum	—	—	—	0,400	5.16	10,2	—	
	11.	Mittel	4,42	—	1,70	0,472	5,38	—	2,53	Juckenack
		Maximum	5,25	—	2,15	0,519	6.61	—	3,43	
		Minimum	3,77	—	1.50	0,407	4,21	—	1.68	
	7.	Mittel	—	—	—	0,417	4.95	11,8	—	Baier
		Maximum	—	—	—	0,477	5,90	13,2	—	
		Minimum	—	—	—	0,361	3,92	10.9	—	
	10.	Mittel	—	—	1,34	0,417	5,03	—	3,12	Morschöck
		Maximum	—	—	1,90	0,483	5,90	—	3,64	
		Minimum	—	—	1,12	0,383	4,52	—	2,88	
	16.	Mittel	—	4,70	—	0,500	6,86	12,7	2,51	Kržižan und Plahl
		Maximum	—	5,19	—	0,565	7,44	14,5	3,19	
		Minimum	—	3,57	—	0,385	5,05	11,8	1,89	

Wenn man die 91 in dieser Statistik enthaltenen Himbeerrohsäfte unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit aschefreiem Zucker im Verhältnis 7 : 13 zu Sirup verkochen würde, so würden, wie eine von mir vorgenommene Auszählung ergab, 46 dieser Sirupe weniger als 0,165 % Asche besitzen, also noch unter der niedrigsten der bisher aufgestellten Grenzzahlen zurückbleiben, und 41 Sirupe hätten eine Aschenalkalinität von weniger als 2,0 *cc*. Lührig kommt seinerseits zu dem Ergebnis, dass sich der 1905er Himbeersaft, gegenüber demjenigen des Jahres zuvor, als um rund $^1/_5$ seines Volumens verdünnter erweist.

Ich für meine Person glaube, dass man angesichts dieser Tatsachen den Schluss ziehen muss, dass man eine Beanstandung von Himbeersirup wegen Verwendung gewässerten Rohsaftes, beziehungsweise Nachpresse, auf Grund der bisher herangezogenen Kriterien in Zukunft nur dann aussprechen kann, wenn man weiss, welchem Jahrgang der verwendete Rohsaft entstammt.

In ihrem, im vorstehenden mit verwerteten Bericht über die 1905er Himbeersäfte kommen A. Beythien und L. Waters[1]) nochmals auf den Aschengehalt des Zuckers zurück. Hefelmann's in dieser Beziehung geäusserte Bedenken erscheinen den Verfassern für die Nahrungsmittelkontrolle belanglos, weil der Aschengehalt für den Produzenten günstig ist. Zu einer ungerechten Beanstandung können wir durch denselben nicht geführt werden, sondern höchstens zu einer unberechtigten Nichtbeanstandung. Vor der sind wir aber bei keinem Erzeugnis der Nahrungsmittelindustrie sicher. 10 verschiedene Zuckersorten des Handels (Raffinade, Lompen und Würfelzucker) gaben Aschengehalte von 0,007 bis 0,030 %, bei Alkalinitäten von 0,03 bis 0,30 *cc*.

Schliesslich muss ich noch zwei Arbeiten, die eine von A. und M. Dominikiewicz[2]), die andere von W. Ludwig[3]) erwähnen. In beiden ist je eine grössere Zahl von Himbeersaft- und Sirup-Analysen, ausgeführt im wesentlichen nach den hier bereits referierten Methoden, mitgeteilt; beide versuchen aber auch noch ausserdem über das bisher Gebräuchliche hinauszugehen. So haben A. und M. Dominikiewicz Viskositätsbestimmungen in Sirupen ausgeführt. Sie sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass die Viskosität der reinen Sirupe mit dem Extraktgehalt wächst und dass die Viskosität der Sirupe mit Stärke-

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 729.
[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 735.
[3]) Ebendas. **11**, 212.

sirupzusatz grösser ist, als diejenige reiner Sirupe mit demselben Extraktgehalt[1]). Weiter ergab sich, dass bei stärkesiruphaltigen Himbeersirupen die Viskosität nicht mehr dem Gesamtextrakt proportional ist, sondern von dem Verhältnis zwischen Stärkesirup und Zucker abhängt. Ähnliche Beziehungen ergaben sich auch in Betreff der Refraktometerzahl.

W. Ludwig sucht Beziehungen zwischen der Aschenalkalinität und dem zuckerfreien Extrakt in Himbeerrohsäften und glaubt, dass das Verhältnis beider Werte nur wenig um 0,63 : 1 schwanke. Er vergleicht den auf Grund dieser Verhältniszahl vorausberechneten Wert des zuckerfreien Extraktes in Sirupen mit dem analytisch bestimmten und findet gute Übereinstimmung. — Ludwig erwähnt ferner, dass die von Hefelmann nachgewiesenen Differenzen zwischen dem nach Juckenack und Pasternack zurückberechneten Aschenwert des im Sirup enthaltenen Rohsaftes und dem wirklichen Aschengehalt des letzteren nur zum kleineren Teil auf den Aschengehalt des Zuckers zurückzuführen sind. Ihre Hauptursache sind vielmehr unvermeidliche Analysenfehler bei der Bestimmung der Asche, bedingt durch deren starke Hygroskopizität. — Endlich werden Versuche mitgeteilt, denen zufolge ein Einfluss des Leuchtgases auf Menge und Alkalinität der Asche nicht wahrzunehmen war. Diese Versuche beweisen natürlich nur, dass das vom Verfasser benutzte Leuchtgas praktisch schwefelfrei war.

An dieser Stelle muss endlich erwähnt werden, dass Untersuchungen von Kunz[2]) ergeben haben, dass unter den organischen Säuren des Himbeersaftes die Zitronensäure vorwaltet. R. Kržižan und M. Plahl[3]) bestätigten dies und gingen deshalb ihrerseits dazu über, die Azidität des Himbeersaftes als Zitronensäure zu berechnen.

In einer Arbeit über die Untersuchung von Zitronensaft bespricht E. Spaeth[4]) hauptsächlich die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure neben Zitronensäure. Die Methode von A. Bornträger[5]) war, wenn nicht zu geringe Mengen Weinsäure vorlagen, sehr gut brauchbar; bei geringen Mengen Weinsäure erwies es sich als vorteilhaft, bei der Fällung Alkohol zuzusetzen. Ein anderes, von E. Fleischer[6]) herrührendes Verfahren lieferte un-

1) Vergl. auch J. König, diese Zeitschrift **39**, 522.
2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **43**, 749.
3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 207.
4) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 529.
5) Diese Zeitschrift **37**, 477.
6) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 328.

befriedigende Resultate, sehr gute hingegen die in der Weinanalyse übliche Methode von Halenke und Möslinger[1]). Spaeth hat schliesslich eine Bestimmungsweise angewendet, bei der das lästige Auswaschen mit konzentrierten Salzlösungen fortfällt und an deren Stelle Alkohol tritt.

10 *cc* Zitronensaft, besser noch das, wie nachfolgend beschrieben, vorbereitete Filtrat von der Bleifällung, werden mit Normal-Kalilauge neutralisiert, mit 2,5 *cc* Eisessig, 2 *cc* 20-prozentiger Kaliumazetatlösung und 40 *cc* einer 20 bis 25-prozentigen Chlorkaliumlösung versetzt, worauf man durch Reiben mit dem Glasstab die Abscheidung des Weinsteins einleitet. Alsdann werden noch 50 *cc* 96-prozentiger Alkohol zugegeben; man rührt nochmals kräftig um, lässt 12 bis 18 Stunden stehen, filtriert, wäscht zweimal mit 50-prozentigem, dann mit absolutem Alkohol aus, löst den Filterinhalt in heissem Wasser und titriert.

Für noch zweckmäfsiger hält es der Verfasser, da verschiedene Stoffe, wie Zucker, Pektin etc., die Ausfällung des Weinsteins beeinflussen, 10 *cc* Saft mit Wasser auf 50 *cc* zu verdünnen, 50 *cc* Alkohol hinzuzufügen und mit 5 bis 10 *cc* Bleiessig zu fällen. Der Niederschlag wird auf einem Saugfilter abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und alsdann in einem Erlenmeyerkolben in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Man verdrängt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen kräftigen Luftstrom, filtriert von dem ausgeschiedenen Bleisulfid ab, engt das Filtrat auf 10 *cc* ein und benutzt es dann in der vorher beschriebenen Weise zur Weinsäurebestimmung.

In natürlichen Zitronensäften ist nach dem Verfasser Weinsäure niemals enthalten.

Den Aschengehalt des reinen Zitronensaftes gibt Spaeth im Mittel zu 0,40 *g* in 100 *cc* an, und es würde nach ihm sich für den Zitronensirup ein Gehalt an Mineralbestandteilen von etwa 0,14 % ergeben, die etwa 1,7 *cc* Normal-Säure zur Neutralisation der Alkalinität erfordern würden. Es würden demnach Sirupe aus Säften, die mit Wasser oder mit Zitronensäurelösungen verdünnt zur Sirupdarstellung verwendet worden wären, Zahlen geben, die unter diesen Grenzzahlen liegen.

Aschengehalt und Alkalinität der Asche benutzt auch R. Sendtner[2]) zur Beurteilung der Reinheit von Zitronensäften,

[1]) Diese Zeitschrift **34**, 279; **35**, A. V. u. E. *18*.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **4**, 1133.

zieht daneben vor allem aber auch den Extraktrest heran. Reine Säfte enthalten stets einen »beträchtlichen« Extraktrest (Extrakt minus Zitronensäure und Asche); in der Regel weisen sie bei einem spezifischen Gewichte von 1,034 bis 1,039 8 bis 10 % Extrakt auf, wovon 6 bis 9 % auf Zitronensäure und 0,3 bis 0,5 % auf Mineralbestandteile treffen. Der nach Abzug dieser beiden verbleibende Extraktrest besteht zum grossen Teil aus Fehling'sche Lösung reduzierendem Zucker, der auch in den gegorenen Säften des Handels niemals ganz verschwunden ist.

Das Extrakt bestimmt der Verfasser durch Eindampfen von 20 *cc* Saft und $2^1/_2$-stündiges Trocknen im Weintrockenschrank. Eine Bestimmung aus dem spezifischen Gewicht unter Benutzung einer für Zitronensäure giltigen Tabelle [1]) hält der Verfasser für unzulässig.

Die Wahrnehmung, dass ein grosser Teil der im Handel befindlichen Zitronensäfte nichts anderes als Gemische aus Zitronensäurelösung mit wenig Zitronensaft oder reine Kunstprodukte aus Zitronensäurelösung sind, gab K. Farnsteiner [2]) Veranlassung zu umfassenden Studien über die Analyse und Zusammensetzung des Zitronensaftes.

Was zunächst die Extraktbestimmung betrifft, so ergab sich im Gegensatz zu Bornträger [3]), Spaeth und Sendtner, dass die gewichtsanalytische Methode durchaus unbrauchbar ist. Beim Trocknen eingedampfter Zitronensäurelösungen von bekanntem Gehalt im Weintrockenschrank ergab sich, dass nach der üblichen Trockendauer von $2^1/_2$ Stunden weder die Säure $C_6H_8O_7 + H_2O$, noch diejenige $C_6H_8O_7$ vorlag, und ferner, dass bei fortgesetztem Trocknen zwar schliesslich alles Kristallwasser entwich, dass aber auch dann noch Gewichtskonstanz nicht erreicht war. Es ist also unbedingt nötig, zur indirekten Extraktbestimmung überzugehen, und, um hierfür eine geeignete Grundlage zu besitzen, ermittelte der Verfasser — da die vorliegende Tabelle von Gerlach [4]) in ihrem für unseren Zweck wichtigsten Teil (bis 10 %) lediglich auf Interpolation beruhte — eine neue Tabelle auf experimentellem Wege, die ich zunächst wiedergebe. Die spezifischen Gewichte sind bei 15° C. bestimmt und auf Wasser von derselben Temperatur bezogen, die Zitronensäuregehalte beziehen sich auf Gramme

[1]) Vergl. Gerlach, diese Zeitschrift **8**, 269, 295; **26**, 510.
[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **6**, 1.
[3]) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 722.
[4]) Diese Zeitschrift **8**, 269, 295; **26**, 510.

kristallwasserfreie Säure ($C_6H_8O_7$)[1] in 100 wahren Kubikzentimetern, gemessen bei 15° C.

$S\frac{15^0}{15^0}$	In 100 *cc* $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$ *g*	$S\frac{15^0}{15^0}$	In 100 *cc* $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$ *g*	$S\frac{15^0}{15^0}$	In 100 *cc* $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$ *g*	$S\frac{15^0}{15^0}$	In 100 *cc* $\left(\frac{15^0}{4^0}\right)$ $C_6H_8O_7$ *g*
1.020	4.762	1,030	7,165	1,040	9,582	1,050	12,015
21	5,001	31	7,406	41	9,825	51	12.259
22	5,241	32	7,647	42	10,068	52	12,503
23	5,481	33	7,888	43	10,311	53	12,748
24	5,721	34	8,130	44	10,554	54	12,992
25	5.961	35	8,372	45	10,797	55	13,237
26	6,202	36	8,614	46	11,040	56	13,482
27	6,442	37	8.856	47	11.284	57	13.727
28	6,683	38	9,098	48	11,528	58	13,972
29	6,924	39	9,340	49	11,771	59	14,217

Für wässrige Zitronensäurelösungen oder für alkoholfreie Zitronensäfte kann die Tabelle direkt benutzt werden. Für alkoholhaltige Säfte ist entweder das direkt ermittelte spezifische Gewicht des entgeisteten Saftes oder die für den Wein vorgeschriebene indirekte Methode, nach welcher $S_E = 1 + S - S_A$ ist[2], zu benutzen. Zwischen beiden Bestimmungsmethoden ergibt sich eine Differenz von 0,05 bis 0,15 *g*, um welchen Betrag der indirekt gefundene Wert niedriger zu sein pflegt.

Für stark zuckerhaltige Säfte — und es kommen im Handel solche mit Zuckerzusätzen bis zu 10 % vor — ist diese Tabelle nicht zu benutzen, ebensowenig aber auch eine Zuckertabelle oder gar das gewichtsanalytische Verfahren. Hier hilft sich der Verfasser mit einem neuen, eigenartigen Kunstgriff. Es sei S_C das spezifische Gewicht einer Lösung von C *g* $C_6H_8O_7$ in 100 *cc*, S_Z das spezifische Gewicht einer Lösung von Z *g* Zucker in 100 *cc* und S_{C+Z} das spezifische Gewicht einer Lösung von C *g* $C_6H_8O_7$ und Z *g* Zucker in 100 *cc*, so ist praktisch innerhalb der in Frage kommenden Konzentrationen

$$S_{C+Z} = S_C + S_Z - 1.$$

[1]) Es sei an dieser Stelle im voraus bemerkt, dass Farnsteiner es im Gegensatz zu den früheren Autoren für richtiger hält, den Extraktgehalt des Zitronensaftes und die durch Titration ermittelte freie Säure auf kristallwasserfreie Zitronensäure zu beziehen, worin man ihm nur beipflichten kann.

[2]) S bedeutet das spezifische Gewicht des Saftes, S_A dasjenige des Destillates, S_E dasjenige des entgeisteten Saftes.

Da C und Z direkt bestimmbar sind, so können S_C und S_Z aus den entsprechenden Tabellen entnommen und somit der Wert für S_{C+Z} abgeleitet werden. Bei reinen Lösungen von Zitronensäure und Zucker wird $S_{C+Z} = S_E$ sein, enthält dagegen die Lösung noch andere Extraktstoffe, so wird S_E grösser sein als S_{C+Z}; der Wert $S_E - S_{C+Z} + 1$ wird das spezifische Gewicht der Lösung dieser Extraktstoffe (S_e) darstellen. Sucht man den S_e entsprechenden Wert in der Zitronensäuretabelle auf, so hat man in diesem ein Mafs für den Gehalt des Saftes an zucker- und säurefreiem Extrakt.

Beispiel: Gefunden $S_E = 1{,}0475$; Zucker $= 4{,}93\ g$ in $100\ cc$; freie Säure $5{,}18\ g$ in $100\ cc$. Hieraus ergibt sich $S_Z = 1{,}0191$ (nach Windisch), $S_C = 1{,}0217$ und folglich $S_{C+Z} = 1{,}0217 + 1{,}0191 - 1 = 1{,}0408$. Daraus folgt weiter $S_e = 1{,}0475 - 1{,}0408 + 1 = 1{,}0067$. Für diese Zahl findet man durch Extrapolation aus der oben wiedergegebenen Tabelle einen Extraktrest von 1,60 in 100 *cc* Saft.

Von sonstigen analytischen Methoden ist zu erwähnen, dass die Bestimmung der freien Säure, die auf kristallwasserfreie Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) zu berechnen ist, durch Titration bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator erfolgte. Bei älteren, nachgedunkelten Säften ist Verdünnung mit Wasser erforderlich. — Zur Bestimmung der in Esterform vorhandenen Zitronensäure (diese findet sich in älteren alkoholhaltigen Säften) wurden 10 *cc* Saft in einem Kölbchen mit so viel $^1/_2$-Normallauge versetzt, dass noch 10 *cc* Lauge im Überschuss vorhanden waren; alsdann wurde, nach zweistündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur in dicht verschlossenen Kölbchen, mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure nach Zusatz von Phenolphtaleïn zurücktitriert. — Die Berechnung der veresterten Zitronensäure erfolgt gleichfalls als $C_6H_8O_7$. — Die Bestimmung des freien Alkohols, der Mineralstoffe und des Zuckers geschieht nach bekannten Methoden.

Für die Beurteilung der Zitronensäfte zieht nun Farnsteiner nicht nur den Extraktrest heran, dessen Ableitung eben beschrieben wurde, und den er Extraktrest a nennt, sondern weiter auch — unter Berufung auf einen von mir[1]) gegebenen Hinweis auf die Verwertung des »totalen« Extraktrestes in der Weinanalyse — einen »Extraktrest b«. Derselbe wird erhalten durch Abzug von Zitronensäure, Zucker, Mineralstoffen und an letztere gebundener Zitronensäure

[1]) Vergl. L. Grünhut. Die Chemie des Weines. Stuttgart 1897, S. 123. — Ferner diese Zeitschrift **37**, 241; Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. 73. Versammlung zu Hamburg 1901 **2**, I, 175.

vom Extrakt. — Diese an Mineralstoffe gebundene Zitronensäure lässt sich aus der Alkalinität der Asche berechnen, andererseits darf dann aber beim Abzug der Mineralstoffe deren Kohlensäuregehalt, der ja doch aus der Zitronensäure beim Einäschern hervorging, nicht mit abgezogen werden. Für jedes Gramm-Äquivalent Kohlensäure, das durch Zitronensäure substituiert wird, tritt eine Gewichtsvermehrung von $^1/_3\ K_3C_6H_5O_7 - {}^1/_2\ K_2CO_3 = 33$ ein. Man hat mithin die bei der Neutralisation der Asche von 100 *cc* Saft verbrauchten Kubikzentimeter Normalsäure mit 0,033 zu multiplizieren, den gefundenen Betrag den Mineralstoffen zuzuzählen, und diese Summe von dem Extraktrest a abzuziehen, um den Extraktrest b zu finden.

Für reine Säfte gibt der Verfasser auf Grund der bisherigen Erfahrungen folgende Zusammensetzung an:

Extraktrest a	1,53—2,76 *g* in 100 *cc*
Extraktrest b	1,0—1,9 » » » »
Zucker (in unvergorenen Säften) . .	1—2 » » » »
Mineralstoffe	0,38—0,59 » » » »
Alkalinität derselben	4,9—6,9 *cc* Normal-Säure
Stickstoff	0,055—0,093 *g* in 100 *cc*
Flüchtige Säuren	Spuren
Weinsäure	0

Bei »Glyzerin«-Bestimmungen nach einem der Weinanalyse analogen Verfahren kamen Substanzmengen zur Wägung, die einem Gehalte von etwa 0,2 bis 0,4 *g* in 100 *cc* Saft entsprachen.

Vergorene oder gespritete Zitronensäfte erfahren — wie erwähnt — bei der Lagerung eine Veränderung durch Esterbildung und einen ihr entspechenden Rückgang an freier Zitronensäure. Die Menge der veresterten Zitronensäure wird, wie oben angegeben, bestimmt; durch Multiplikation mit 0,742 ergibt sich hieraus — entsprechend der Formel $C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$ — die Menge des gebundenen Alkohols. Da Zitronensäureester ein wesentlich niedrigeres spezifisches Gewicht besitzen als die Zitronensäure und da sie beim Abdampfen bei der indirekten Extraktbestimmung sich nicht verflüchtigen, müssen bei Gegenwart wesentlicher Mengen von Estern Korrekturen bei der Extraktbestimmung angebracht werden. Bezeichnet man mit S_a das dem gebundenen Alkohol entsprechende spezifische Gewicht und versteht unter S, S_E und S_A dasselbe wie oben, so ergibt sich

$$S_E = 2 + S - S_A - S_a.$$

Mit Hilfe dieses korrigierten Wertes von S_E ist das Extrakt in der oben angegebenen Weise zu berechnen, und es ist andererseits für die Ermittlung des Extraktrestes b die veresterte Zitronensäure noch in Abzug zu bringen.

Mit Beziehung auf die Verfälschung von Zitronensaft teilt Farnsteiner mit, dass seit dem Erscheinen von Spaeth's Arbeit[1]) verfälschte Ware durch Zusatz von Aschenbestandteilen vielfach auf normalen Gehalt an Mineralstoffen und Aschenalkalinität gebracht wird, so dass als Erkennungsmerkmal lediglich die niedrigen Extraktreste bleiben. Aber auch die Extraktreste setzt man in betrügerischer Weise hinauf, indem man dem Safte Glyzerin hinzufügt. Behufs Bestimmung des Glyzerins in solchen Säften macht der Verfasser 50 *cc* der Probe in einer Porzellanschale mit Kalkmilch stark alkalisch, kocht einige Minuten und dampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne. Der Rückstand wird wie bei der Weinanalyse mit Alkohol verrieben, beziehungsweise ausgekocht, die Auskochungen werden in einem 200 *cc*-Kolben vereinigt, darin auf Volumen gebracht und filtriert. Von dem Filtrat verarbeitet man 170—180 *cc* in bekannter Weise weiter.

Die von Farnsteiner geschaffenen Normen sind auch von A. Beythien und P. Bohrisch[2]) an acht, aus verschiedenen Zitronensorten selbst gepressten Säften nachgeprüft und bestätigt worden, und es ergab sich insbesondere, dass für die Bestimmung des Extraktes ausschliesslich die indirekte Methode Farnsteiner's zulässig ist. Im übrigen fanden es die Verfasser vorteilhaft, die Zusammensetzung alkoholhaltiger Zitronensäfte generell auf alkoholfreie Substanz umzurechnen. Nach dieser Umrechnung ergeben sich für die selbstgepressten Säfte folgende Werte:

Extrakt nach Farnsteiner . . .	8,19—11,27 *g*	in 100 *cc*
Extraktrest a	1,55—2,27	« « «
Extraktrest b	0,94—1,43	« « «
Zitronensäure, wasserfrei	6,43—7,71	« « «
Mineralstoffe	0,40—0,60	« « «
Alkalinität derselben	4,99—7,47 *cc*	
Stickstoff	0,038—0,073 *g*	« «
Phosphorsäure	0,019—0,031	« « «

Nur der Stickstoffgehalt ist demnach von den Verfassern wesentlich niedriger gefunden worden, als von Farnsteiner.

[1]) Vergl. oben S. 359.
[2]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 449.

An der Hand der so gewonnenen Normen haben die Verfasser die Kontrolle des Zitronensafthandels ausgeübt und bei der Analyse von aus dem Handel bezogenen Proben die Erfahrung gemacht, dass der Gehalt an Zitronensäure zwischen 4,26 und 6,21 *g* in 100 *cc* liegt und durchweg niedriger ist, als in den von Farnsteiner und den Verfassern selbst hergestellten Säften. Auch die Mineralstoffe (0,356—0,557) und ihre Alkalinität (3,96—6,38) blieben zum Teil hinter den ermittelten Grenzwerten zurück, so dass in einigen Fällen die Vermutung eines geringen Wasserzusatzes nahe lag. Da jedoch Stickstoff, Phosphorsäure und Extraktreste normale Werte aufwiesen, liess sich nach dem jetzigen Stande unseres Wissens ein sicherer Beweis für diese Annahme nicht erbringen.

Die Verfasser prüften auch die sogenannte Ammoniakprobe auf ihre Brauchbarkeit, die von S. Küttner und Chr. Ulrich[1]) angegeben wurde, und die darin besteht, dass man 20 *g* Saft mit 3,5 *g* Salmiakgeist versetzt. Reine Säfte werden hierbei rotbraun, verdünnte nehmen nur hellbraune Färbung an, reine Zitronensäurelösungen bleiben unverändert. Da die angegebene Ammoniakmenge nicht immer zur Neutralisation der Zitronensäure ausreicht, führen die Verfasser die Reaktion in der Weise aus, dass sie 5 *cc* Zitronensaft zunächst mit 1 *cc* 10-prozentigem Ammoniak durchschütteln und, wenn hierauf noch keine Braunfärbung eintritt, nochmals 1 *cc* Ammoniak zusetzen. Die Reaktion, die sich bei Handelsprodukten zunächst als brauchbar erwiesen hatte, blieb zur Überraschung der Verfasser bei den meisten der selbstgepressten Säfte aus. Sie wurde bei diesen aber deutlicher, wenn die Säfte auf höhere Temperaturen erhitzt wurden, und es scheint demnach, als ob hierbei entstehende Zersetzungsprodukte Träger der Braunfärbung sind. Jedenfalls ist die Ammoniakprobe hiernach mit Vorsicht zu benutzen.

Der Beurteilung der Zitronensäfte legen die Verfasser folgende Definition zu Grunde: »Als echt und normal zusammengesetzt hat ein Zitronensaft zu gelten, welcher aus Früchten gepresst, eventuell der Gärung überlassen, dann nach Zusatz von Alkohol oder Specksteinpulver filtriert und schliesslich durch Erhitzen keimfrei gemacht worden ist«. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Erzeugnisse, und das sind von den im Dresdener Handel befindlichen die meisten, entsprechen der von Farnsteiner und den Verfassern ermittelten Zusammensetzung. Neben ihnen finden sich aber alle Typen verfälschter und nachgemachter Ware: Mischungen von Zitronensaft mit wässriger Zitronensäurelösung, glyzerin-

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 9, 282; vergl. auch folgende Seite dieses Referates.

haltige Produkte, reine Zitronensäurelösungen, und schliesslich auch geschickter hergestellte Nachahmungen, die völlig normale Werte für Mineralstoffe, Alkalinität und Phosphorsäure aufwiesen, und nur mit Hilfe von Farnsteiners Methode als Kunstprodukte charakterisiert werden konnten.

Die Verwendung geringer Mengen Salizylsäure oder Ameisensäure als Konservierungsmittel bezeichnen die Verfasser nicht als Verfälschung, suchen aber auf eine Deklaration solcher Zusätze hinzuwirken. Gegen den sehr üblichen Alkoholzusatz besteht das Bedenken, dass Zitronensaft häufig von Abstinenzlern zur Bereitung von Getränken bevorzugt wird. Doch glaubten die Verfasser gegen Zusätze von 8 bis 10 Volumprozent Alkohol einstweilen nicht einschreiten zu können; sie empfehlen aber zu verlangen, dass die Säfte bei höherem Alkoholgehalt als »gespritet« bezeichnet werden.

S. Küttner und Chr. Ulrich[1]) berichten über Zitronensaft von normalem Gesamtaschengehalt (0,38 *g* in 100 *cc*), der aber doch, auf Grund der von Farnsteiner aufgestellten Normen für Extraktrest, mit Sicherheit als Kunstprodukt erkannt werden konnte. Die Ware war ausserdem durch ihren geringen Phosphorsäuregehalt (0,011 % gegenüber 0,09 bis 0,1 % in natürlichen Säften) hinreichend gekennzeichnet.

H. Matthes und F. Müller[2]) beobachteten einen stärkesiruphaltigen Zitronensaft, der wohl auch im übrigen ein völliges Kunstprodukt war.

A. Beythien[3]) zeigte, dass dem natürlichen Zitronensaft durch Eindicken, Fällen mit Alkohol, Filtrieren, Abdestillieren des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Kochen mit Tierkohle zwar erhebliche Mengen Stickstoffsubstanz entzogen werden, aber bei weitem nicht die gesamte Stickstoffsubstanz. Die Untersuchung war dadurch veranlasst, dass gegenüber der Beanstandung eines von Stickstoffsubstanzen gänzlich freien Zitronensaftes behauptet worden war, er sei nach dem eben skizzierten Verfahren hergestellt. — Im übrigen ergab sich, dass durch die erwähnte Behandlungsweise die Mineralstoffe, einschliesslich der Phosphorsäure nahezu vollständig verschwunden waren.

Tritt in den vorstehend referierten Arbeiten zumeist das Bestreben in den Vordergrund, nur reine Fruchtsäfte und Sirupe im Handel zuzulassen, so findet man demgegenüber in einer Reihe älterer Arbeiten

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **9**, 282.
2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 20.
3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 101.

Vorschläge, die auf eine Zulassung von Fruchtessenzen und Fruchtäthern zur Herstellung solcher Sirupe abzielen, die in der Brauselimonaden- und Bonbonindustrie Verwendung finden sollen. In diesem Sinne hat sich ausser R. Hefelmann[1]) auch W. Rassmann[2]) geäussert. Letzterer macht folgende Vorschläge: Der Name einer Frucht, zum Beispiel Himbeer-, in Verbindung mit dem Worte Saft oder Sirup, ist nur zulässig für ein reines, eventuell mit Zucker eingekochtes Naturprodukt. Der Name einer Frucht in Verbindung mit dem Worte »Limonadensaft« diene zur Bezeichnung einer künstlichen Mischung aus Zucker, Wasser, Alkohol, organischen Säuren, Aroma, Farbstoff u. s. w. Ein derartiges Produkt ist nicht zu beanstanden. sobald die Bestandteile als nachteilig für die Gesundheit nicht anzusehen sind. Fremde Zuckerarten sind zu deklarieren. Mischungen beider Arten von Säfte sind nur als »Limonadensaft« zulässig oder ganz zu untersagen.

Sogenannte Zitronenlimonadeessenzen werden entweder aus Zitronenöl oder aus Zitronenschalen bereitet. Analytisch ergeben sich nach Th. Wetzke[3]) folgende Unterschiede. Aus Öl bereitete Essenzen riechen stark und aromatisieren stark, scheiden beim Eindampfen rasch reichliche Mengen Öl ab und hinterlassen einen der Menge nach geringen Rückstand, der wesentlich aus den bei Wasserbadtemperatur nicht flüchtigen Anteilen des Zitronenöls besteht. Extraktivstoffe sind in nachweisbarer Menge nicht vorhanden. Die Aschenmenge des Rückstandes ist gering, in der Asche ist keine Phosphorsäure. Öl-Essenzen zeigen eine geringere Wasserlöslichkeit, wie Schalenessenzen; die Gemische mit Sirup neigen zum Trüb- und Ranzigwerden um so mehr, je stärker der zur Bereitung verwendete Alkohol war.

Eine aus frischen Fruchtschalen bereitete Essenz riecht und aromatisiert verhältnismäfsig schwach; beim Eindampfen scheidet sie Öl erst gegen Schluss der Operation ab. Die Menge des in ihr enthaltenen Öles wächst augenscheinlich mit der Grädigkeit des zur Extraktion der Schalen benutzten Alkohols. Mit dem steigenden Ölgehalt vermindert sich die Löslichkeit der erhaltenen Essenz in Wasser. Eine aus Schalen hergestellte Essenz enthält im Verdampfungsrückstand Extraktivstoffe und hinterlässt beim Glühen eine phosphorsäurehaltige Asche.

---

1) Vergl. diese Zeitschrift 38, 721.

2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 8, 213.

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 7, 57.

K. Farnsteiner[1]) hat sein oben[2]) angegebenes Verfahren zur indirekten Extraktbestimmung später noch verallgemeinert. Die Angabe, das spezifische Gewicht einer wässrigen Lösung sei zum Beispiel 1.0325, drückt aus, dass das Gewicht eines Kubikzentimeters dieser Flüssigkeit um 32,5 *mg* schwerer ist, als das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasser. Diesen Gewichtsüberschuss, ausgedrückt in Milligrammen, bezeichnet der Verfasser allgemein mit a. Es besteht dann die Beziehung $1000\ (S-1) = a$[3]).

Sind eine Reihe bekannter Körper, nämlich die Körper 1, 2. 3 . . . . in bestimmten Mengen zu gleicher Zeit in einer Lösung vorhanden, so ergibt sich aus des Verfassers Untersuchungen, dass eine etwa durch die Mischung bedingte Kontraktion für praktisch-analytische Zwecke vernachlässigt werden darf. Es ist demnach

$$A = a_1 + a_2 + a_3 \ldots\ldots,$$

wobei unter A der Wert 1000 (S—1) der Gesamtlösung verstanden werden muss. Enthält die Lösung noch einen chemisch nicht bestimmten Körper, den wir x nennen wollen, so lautet unsere Gleichung

$$A = a_1 + a_2 + a_3 \ldots\ldots + a_x,$$

und hieraus folgt

$$a_x = A - (a_1 + a_2 + a_3 \ldots\ldots).$$

Kennen wir von dem Körper x das spezifische Gewicht, so können wir mit Hilfe des gefundenen Wertes von A seine Menge aus einer entsprechenden Tabelle entnehmen. In der Praxis stellt x den totalen Extraktrest dar. Das Gesamtextrakt berechnet sich dann weiter aus der Summe $1 + 2 + 3 \ldots + x$.

Die praktische Anwendung dieses Prinzipes geschieht mit Hilfe einer sogleich folgenden Tabelle. In dieser Tabelle ist in Spalte I der a-Wert enthalten, welcher 1 *g* der betreffenden Substanz entspricht und man findet also a_1, a_2, a_3 . . . , indem man die analytisch festgestellten Konzentrationen von 1, 2, 3 . . . (bezogen auf Gramm in 100 *cc*) mit den betreffenden Faktoren dieser Spalte I multipliziert. Spalte II enthält die inversen Werte der in Spalte I enthaltenen Faktoren; mit ihnen muss man a_1, a_2, a_3 . . . multiplizieren, wenn diese bekannt sind und aus ihnen die Konzentrationen von 1, 2, 3 . . . . berechnet werden sollen.

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 393.

[2]) Vergl. S. 378.

[3]) S bedeutet das spezifische Gewicht.

	Spalte I a	Spalte II $\frac{1}{a}$
Zitronensäure, wasserfrei	4,27	0,234
Weinsäure	4,40	0,23
Äpfelsäure	4,00	0,250
Milchsäure	2,50	0,400
Glyzerin	2,39	0.42
Saccharose	3,90	0,257
Invertzucker	3,90	0,257
Maltose, wasserfrei	3,93	0,255
Laktose (wasserhaltig?)	3,04	0,33
Glukose	3,90	0,257
Fruktose	3,90	0,257
Kaliumzitrat, wasserfrei	6,85	0,146
Kaliumtartrat, wasserfrei	6,40	0,16
Kaliumnatriumtartrat, wasserfrei	6,55	0,15
Natriummalat	6,15	0,16
Mineralstoffe plus gebundene Zitronensäure aus Zitronensaft	7,17	0,14
Mineralstoffe plus gebundene Zitronensäure aus Apfelsinensaft	7,29	0,137
Albumin	2,60	0,38

Zu dieser Tabelle ist noch hinzuzufügen, dass der Faktor für Mineralstoffe plus gebundene Zitronensäure von dem in der Tabelle angegebenen abweicht, wenn ein Überschuss an freier Zitronensäure neben den zitronensauren Salzen zugegen ist. Er beträgt dann im Mittel 7,15, und diesen Wert benutzt Farnsteiner deshalb auch bei der Analyse von Zitronensäften und Apfelsinensäften. — Für die Ermittlung des totalen Extraktrestes aus dem Werte a_x bedient sich der Verfasser jetzt der Zuckertabelle.

In einer besonderen Arbeit hatten K. Farnsteiner und W. Stüber[1]) die Analyse zweier Apfelsinensäfte mitgeteilt und die Extraktreste a und b[2]) in der vorstehend geschilderten Weise berechnet[3]).

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 603.

[2]) Vergl. S. 378.

[3]) Ich möchte nicht versäumen, ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass bei einer etwaigen Anwendung dieser abgeänderten Berechnungsweise auf Zitronensaft sich andere Grenzwerte ergeben müssen, als diejenigen sind, die weiter oben (S. 379 und 380) auf Grund von Farnsteiner's und Beythien's Arbeiten mitgeteilt sind. L. G.

Das eben angegebene Verfahren Farnsteiner's wurde durch E. Lepère[1]) einer Nachprüfung unterzogen, bei der sich, neben einer Bestätigung der Richtigkeit im allgemeinen, eine Fehlerquelle herausstellte. Die Veränderung des Faktors für Mineralstoffe bei Gegenwart überschüssiger Zitronensäure hatte bereits Farnsteiner wahrgenommen; Lepère fand nun weitere Schwankungen je nach dem Verhältnis zwischen Mineralstoffen und freier Säure, und zwar Schwankungen von 5,0 bis 7,1. Man darf also nicht mit dem konstanten Faktor 7,15 rechnen, sondern muss im Einzelfalle für das eben vorliegende Mineralstoff-Säureverhältnis den Faktor an einem entsprechend hergestellten Gemisch von Kaliumzitrat und Zitronensäure bestimmen.

Lepère hat nun gefunden, dass sich bei Berücksichtigung einer derartigen Korrektur bei Zitronensaft eine gute Übereinstimmung zwischen indirekter Extraktbestimmung einerseits und direkter gewichtsanalytischer Ermitttelung andererseits ergab, und will daher auch beide Methoden zur gegenseitigen Kontrolle herangezogen wissen. Beim Apfelsinensaft liegen wegen des höheren Zuckergehaltes die Bedingungen für die direkte Bestimmung schon ungünstiger, wie beim Zitronensaft.

Bei der quantitativen Bestimmung der Salizylsäure in Fruchtsäften, Konserven, Wein, Bier ist nach W. Schmitz-Dumont[2]) das beste Ausschüttelungsmittel Chloroform. Für alle Fälle, in denen Neigung zu Emulsionsbildung vorhanden ist, empfiehlt der Verfasser die von A. Hilger und K. Jansen[3]) einerseits, sowie von R. Kobert andererseits beschriebenen Kunstgriffe, das heisst Eintrocknen der zu extrahierenden Masse auf gebranntem Gips, beziehungsweise Aufschichten der Flüssigkeit auf mehrfach zu erneuerndes Chloroform mit möglichst grosser Berührungsfläche. Nimmt das Chloroform lediglich Salizylsäure auf, so kann dieselbe durch direktes Titrieren oder durch Verdampfen des Chloroforms und 10 bis 20 Minuten langes Trocknen bei 60° C. und Wägen bestimmt werden. In allen anderen Fällen zieht der Verfasser das von W. Fresenius und mir[4]) empfohlene Verfahren von Fr. Freyer heran.

Über die Frage der Zulässigkeit der Salizylsäure als Konservierungsmittel hat neuerdings der Verein Deutscher Fruchtsaftpresser ein besonderes Schriftchen[5]) herausgegeben. Dasselbe

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **12**, 1.
2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **9**, 21.
3) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 344.
4) Diese Zeitschrift **38**, 292.
5) Die Salizylsäure als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte.

kommt zu dem Schlusse, dass es für festgestellt gelten kann, dass Salizylsäure in so geringen Mengen, wie sie der Fruchtsaftpresser zu Konservierungszwecken verwendet, für die menschliche Gesundheit durchaus unschädlich ist Da ein ausdrückliches gesetzliches Verbot der Verwendung von Salizylsäure zur Konservierung von Fruchtsäften nicht vorliegt, und da andererseits mit jener eben erwähnten Feststellung die Handhabe zum Einschreiten auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes oder des § 367 No. 7 des Strafgesetzbuches entzogen ist, so kann die Verwendung der Salizylsäure in dieser Industrie als strafbare Handlung nicht angesehen werden.

R. Otto und B. Tolmacz[1]) sowohl, als auch R. Hoffmann[2]) berichten über Konservierungsmittel für Fruchtsäfte, die unter dem Namen Werderol, beziehungsweise Fruktol in den Handel gebracht werden, und die in der Hauptsache aus 10- bis 13-prozentigen Ameisensäurelösungen bestehen. Das von den erstgenannten Autoren untersuchte Präparat schien auch mit etwas Fruchtsaft und Fruchtäther versetzt zu sein. Die Präparate sollen in Mengen von 1 *kg* auf 100 *kg* Saft verwendet werden und üben in dieser Konzentration tatsächlich konservierende Wirkungen aus.

Saponin, welches den Brauselimonaden behufs Erzeugung eines bleibenden Schaumes zugesetzt wird, kann man nach Frehse[3]) nachweisen, indem man die Limonade möglichst zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Essigäther extrahiert. Nach Verdunstung des letzteren erhält man einen Rückstand, der bei Anwesenheit von Saponin einerseits mit konzentrierter Schwefelsäure eine schöne Rotfärbung gibt, andererseits durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Sapogenin übergeführt wird, wobei ein Geruch nach Zedernholz auftritt. Wie derselbe Verfasser[4]) später fand, werden an Stelle von saponinhaltigen Stoffen auch Süssholzauszüge oder Glyzyrrhizinlösungen zur Hervorbringung des Schäumens benutzt. Sie zeigen gleichfalls die eben beschriebenen Reaktionen des Saponins, und es bedarf besonders komplizierter Manipulationen, um eine qualitative Unterscheidung zu ermöglichen. Ich verweise wegen derselben auf das Original.

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 7, 78.

[2]) Apotheker-Zeitung 19, 78.

[3]) Journ. pharm. chim. [6. sér.] 10, 13; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 2, 939.

[4]) Journ. pharm. chim. [6. sér.] 10, 347; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 8, 365.

In anderer Weise, nämlich mit Hilfe der Ausschüttelung durch Phenol, führt Brunner[1]) den Nachweis des Saponins. Brauselimonadenpulver wird in siedendem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit Alkohol von 96 Volumprozent vermischt und, wie sogleich angegeben, weiter behandelt. Wein und Bier wird, nach Übersättigung mit Magnesiumkarbonat, auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und gleichfalls mit Alkohol von 96 Volumprozent vermischt. Nach einer halben Stunde wird filtriert, das Filtrat mit Wasser und Tierkohle versetzt, der Alkohol abgedunstet, abermals filtriert, und die so erhaltene Flüssigkeit mit so viel Acidum carbolicum liquefactum ausgeschüttelt, dass ungefähr 5 *cc* Phenol ungelöst bleiben. Das Phenol, welches das Saponin aufgenommen hat, wird im Scheidetrichter abgetrennt, wobei die Abscheidung durch Zusatz von Ammonsulfat beschleunigt werden kann. Der Phenollösung werden die Saponine durch Schütteln mit Äther, dem das halbe Volumen Petroläther zugesetzt ist, entzogen und aus dieser Ätherlösung endlich wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung verdunstet man auf dem Wasserbad; ihr Rückstand gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die Saponinreaktion sehr schön.

Ich erwähne im Anschluss hieran, dass sich W. Lohmann[2]) neuerdings, im Gegensatz zur Anschauung anderer Forscher, auf Grund physiologischer Versuche für die Unschädlichkeit des Saponins ausgesprochen hat.

E. Ewers[3]) hat bei der Prüfung von Fruchtsäften auf Stärkezucker nach der in Anlage E der Ausführungsbestimmungen vom 18. Juni 1903 zum Zuckersteuergesetz[4]) vorgeschriebenen Methode dieselbe Schwierigkeit aufgefunden, der früher bereits J. Mayrhofer[5]) bei der Untersuchung verzuckerter Früchte begegnet ist. Seine Untersuchungen führten ihn, der sichtlich Mayrhofer's Arbeit nicht gekannt hat, auch zu demselben Ausweg, den jener bereits eingeschlagen hatte, und er gibt folgende Arbeitsvorschrift: »Zur Untersuchung der Fruchtsirupe ist zunächst eine Prüfung auf Invertzucker vorzunehmen. Falls über 2 % Invertzucker gefunden werden, muss der Gesamtzucker ermittelt und das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden, wenn auf 100 % Gesamtzucker, als Rohrzucker

1) Chemiker-Zeitung **26**, 920.
2) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **9**, 320.
3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 374.
4) Vergl. diese Zeitschrift **42**, A. V. und E. 59.
5) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 624.

berechnet, die Linksdrehung einer invertierten Lösung von 26.00 *g* Sirup auf 100 *cc* im 200 *mm*-Rohr polarisiert 28° Ventzke oder weniger ergibt.«

Den Auseinandersetzungen von E. Ewers traten H. Matthes und F. Müller[1]) bei. Sie zeigen, dass die aufgefundene Schwierigkeit auch behoben wird, wenn man zur Prüfung der Fruchtsäfte auf Stärkesirup sich des Verfahrens von Juckenack und Pasternack[2]) bedient, dessen Grundlagen die Verfasser nochmals nachprüften. Sie fanden als Durchschnittswert des spezifischen Drehungsvermögens der invertierten Extrakte reiner Fruchtsirupe — 20°, als Durchschnittswert desjenigen der Stärkesiruptrockensubstanz + 126° auf und modifizieren auf Grund dieser Konstanten die Grundformel von Juckenack und Pasternack. Bezeichnet man auch hier wieder mit $[\alpha]_D$ das an einem Fruchtsirup beobachtete spezifische Drehungsvermögen (bezogen auf Trockensubstanz), so enthält diese Trockensubstanz $\frac{+20 [\alpha]_D}{1,46}$ Prozente Stärkesirup-Trockensubstanz, beziehungsweise $\frac{+20 [\alpha]_D}{1,20}$ Stärkesirup von 18% mittlerem Wassergehalt.

Trotz der scheinbar grossen Schwankungen des spezifischen Drehungsvermögen der verschiedenen Stärkesirupe des Handels begeht man bei der Untersuchung von Fruchtsirupen bei Anwendung dieser auf Durchschnittswerten beruhenden Formel im konkreten Fall nur geringe absolute Fehler. Kennt man übrigens im Einzelfalle die Zusammensetzung des reinen Fruchtsirups und des als Zusatz verwendeten Stärkesirups, also auch die spezifischen Drehungsvermögen J des invertierten Fruchtsiruptrockensubstanz und St der Stärkesiruptrockensubstanz und den Wassergehalt W des Stärkesirups, so treten an Stelle der obigen allgemeinen Formeln die Spezialformeln $\frac{100 ([\alpha]_D - J)}{St - J}$, beziehungsweise $\frac{10000 ([\alpha]_D - J)}{(100 - W (St - J)}$.

Über die quantitative Bestimmung des Stärkesirups in eingekochten Beeren und Fruchtmarmeladen liegt eine Arbeit von E. von Raumer[3]) vor. Die auf Alkoholfällung beruhenden Methoden sind zu verwerfen, da einerseits die Dextrine von geringerer Molekular-

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **11**, 73.
[2]) Vergl. S. 365.
[3]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 481.

In anderer ... gefällt und andererseits Pektinstoffe mitgefällt
Phenol, führt ... Zucker durch Einhüllung mit in die Fällung eingehen
pulver wird ... brauchbare Methode lediglich die Vergärung.
Alkohol von ... rückstandes und anschliessend die Glukose-
weiter behan... Fehling's Lösung übrig.
nesiumkarbo... Gärversuche der Presshefe in der ana-
gleichfalls ... den Vorzug vor Reinzuchthefen oder aus
halben Stun... Bierhefen. Der bekannten Tatsache, dass
setzt, der ... dextrine angreift [1]), trägt er insofern Rechnung,
Flüssigkeit ... fahren gestatte nicht die Bestimmung der Gesamt-
dass ungef... der »schwer vergärbaren« Dextrine.
Saponin ... seiner Arbeitsweise im Stärkesirup zwischen
die Abscheid... etwa 30 %, auf, und mit diesen Zahlen wird
kann. Der ... Dextrin der Sirupgehalt der zu untersuchenden
Äther, d...
aus die... von Marmeladen und Preisselbeeren
wässrige ... 20 g Substanz werden zu 150 cc gelöst und
gibt mit ... werden 15 g Presshefe, in Wasser aufgeschlämmt,
Ich ... man 3½ Tage bei 30° C. Die vergorene
dings. ... hydrat und Wasser zu 200 cc aufgefüllt, 150 cc
physiol... filter abfiltriert, eingedampft und unter Zusatz
gesproch... 30 cc aufgefüllt. Von dieser Flüssigkeit werden
F... cc Natriumphosphatlösung entbleit, filtriert und
Stärk... Ferner werden 13,75 cc der Polarisations-
mun... ¹/₁₆ der Einwage) zur Dextrinbestimmung nach
Metho... verwendet.
J. M... Beobachtungen das spezifische Drehungs-
ist. ... gärigen Dextrine zwischen $[\alpha]_D = 151^0$ und
Arbe... die Polarisations-Ablenkung in 30-prozen-
... Dextrine aus 30 g Marmelade zu 100 cc gelöst)
... graden, d. h. der in eben beschriebener Weise
... dem Prozentgehalt der Marmeladen an Dextrin,
... allein schon ein orientierendes quantitatives Er-

... teilung stärkesiruphaltiger Obstprodukte betrifft.
... sichtlich auf dem Standpunkt, Deklaration zu
... Zusatz nur zur Verhinderung der Kristallisation

[1]) ... Fresenius, diese Zeitschrift 30, 669; L. Medicus und ... 30, 665.

gegeben, so wird mit 10 % Sirup auszukommen sein; soll jedoch gleichzeitig eine »Milderung des Geschmackes« erstrebt werden, so müssten bis zu 20 % Sirup zugesetzt werden. Waren mit derartigem Sirupgehalt können, wenn der Zusatz im übrigen deklariert ist, unter dem Namen einer Fruchtart gehandelt werden. Für Waren mit höherem Sirupgehalt scheint, auch bei Deklaration, der Name »Fruchtmarmelade« oder auch »Marmelade« nicht mehr zulässig; sie müsste eher Kapillärmus oder Sirupmus heissen.

A. Juckenack und H. Brause[1]) wenden sich gegen die vielfach übliche Bereitung von Obstkonserven aus — oft durch Nachpresse wiederholt erschöpften — Obsttrestern und Stärkesirup. Bezeichnungen wie »Kaiser-«, »Bismarckmarmelade« etc. oder auch »Pomolade«, »Pomolose« decken nicht derartige Fabrikate, da solche Namen immer noch wirkliche Marmeladen, aber keine Kunstprodukte erwarten lassen. Eine grössere Reihe mitgeteilter Analysen lehrt, dass der Stärkesirupgehalt der Handelswaren von 0 bis 85 % schwankt. »Dass bei der Verwendung der Stärkesirupmengen von mehr als 10 % nicht die Absicht bestanden haben kann, die Waren zu konservieren oder vor dem Auskristallisieren des Zuckers zu schützen[2]), liegt klar auf der Hand, zumal wenn man berücksichtigt, dass selten unter 20 % Stärkesirup gefunden werden.«

Zur Analyse stellt man sich einen Auszug von 25 *g* Marmelade her, indem man dieselbe mit 150 *cc* Wasser übergiesst und unter häufigem Umrühren etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtriert dann durch einen getrockneten, gewogenen Wattebausch in einen Messkolben und wäscht mit Wasser bis zu 250 *cc* aus. Die Watte wird mit den unlöslichen Bestandteilen zurückgewogen. Das Filtrat dient zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes, beziehungsweise des Extraktes, sowie (50 *cc*) zur Zollinversion und Polarisation. Aus beiden Daten ermittelt man, wie oben bei den Fruchtsirupen beschrieben (S. 388) den Stärkesirupgehalt. Wegen des Gehaltes der Obstkonserven an Pektinstoffen lassen sich Stärkesirupmengen bis zu 6 % im vorliegenden Falle noch nicht mit Sicherheit nachweisen. Ferner ist zu

---

[1]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel 8, 26.

[2]) F. Strohmer (Österreich.-ungar. Zeitschrift f. Zuckerindustrie und Landwirtschaft 34, 1) tritt gleichfalls der Behauptung entgegen, dass zur Herstellung haltbarer, nicht auskristallisierender Marmeladen ein Stärkesirupzusatz unbedingt notwendig sei.

beachten, dass im Pflaumenmus[1]) anscheinend der Gehalt an Dextrose den an Lävulose überwiegt, oder dass das Pflaumenmark sehr arm an Zucker ist -- diese Frage ist noch nicht einwandfrei geklärt —, und dass in den Süssäpfeln der Gehalt an Lävulose denjenigen an Dextrose wesentlich übersteigt.

Nach E. Baier[2]), der dieses Verfahren für Fruchtsirup brauchbar fand, beträgt die Menge Stärkesirup, die nach demselben in Marmeladen oder Pflaumenmus sich der Nachweisung entziehen kann, sogar 10 bis 15 %.

Über die Technik der Marmeladenindustrie liegen zwei Abhandlungen von E. Hotter[3]) vor, die auch zahlreiche Analysen von einschlägigen Erzeugnissen enthalten. L. M. Tolman, L. S. Munson und W. D. Bigelow[4]) veröffentlichten vergleichende Analysen von Obstsäften und daraus hergestellten Gelees und Jams. Endlich erwähne ich noch eine Abhandlung von Truchon und Martin-Claude[5]), welche gleichfalls Analysen von Obstsäften enthält, die zur Herstellung von Obstkonserven dienen.

Zum Nachweis von Gelatine in Obstgelees etc. zog A. Bömer[6]) den Stickstoffgehalt der Alkoholfällung heran, der bei gelatinehaltigen Präparaten etwa 1 %, bei reinen Gelees nur 0,2 bis 0,3 % beträgt. 5 *g* Marmelade werden in Wasser gelöst und filtriert, das Filtrat wird auf 10 *cc* eingeengt und mit 100 *cc* absolutem Alkohol gefällt. Den Niederschlag sammelt man auf gewogenem Filter, trocknet, wiegt ihn und analysiert ihn schliesslich nach Kjeldahl.

O. Henzold[7]) setzt zu der heiss bereiteten, eventuell filtrierten Lösung des Gelees 10-prozentige Kaliumbichromatlösung »im Überschusse« hinzu, kocht auf und kühlt sofort durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Zu der erkalteten Lösung gibt man 2 bis 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, wobei darauf zu achten ist, ja nicht mehr zuzusetzen, da sonst der entstandene Niederschlag wieder in Lösung geht. Bei Gegenwart von Gelatine entsteht ein weisser, feinflockiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit zusammenballt. Die Konzentration

[1]) Über die Zusammensetzung des Pflaumenmus vergl. R. Woy, Zeitschrift f. öffentliche Chemie 8, 270.

[2]) Bericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg 1904, S. 23; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 10, 763.

[3]) Zeitschrift f. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 6, 597; 7, 689.

[4]) Journal of the American chemical Society 23, 347.

[5]) Journ. de Pharm. et de Chim. (6. sér.) 13, 171; durch The Analyst 26, 102.

[6]) Chemiker-Zeitung 19, 552.

[7]) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 6, 292.

der Lösung ist gleichgiltig, da die Reaktion sowohl bei starker Verdünnung, wie bei starker Konzentration gleich scharf auftritt. Sämtliche von Pflanzen stammenden Gallertstoffe, wie zum Beispiel Agar-Agar, Isländisch Moos, Karagaheen, verhalten sich gegen diese Reaktion indifferent.

Den Nachweis von Agar-Agar, beziehungsweise den daraus hergestellten Präparaten Gelose und Gelinose gründete G. Marpmann[1]) auf die Auffindung der charakteristischen Diatomeen des Agars. Das Fruchtgelee wird mit 5-prozentiger Schwefelsäure gekocht, man fügt einige Kristalle Kaliumpermanganat hinzu und stellt die dünnflüssige Masse zum Absitzen bei Seite. Im Sediment können dann die Kieselpanzer der Diatomeen aufgefunden werden. Eine kurze Besprechung und Abbildungen der wichtigsten Formen dieser Diatomeen veröffentlichte auch E. Senft[2]).

Da neuerdings besonders gereinigte und infolge dessen diatomeenfreie Gelose Verwendung findet, so arbeitete A. Desmoulières[3]) ein anderes Verfahren zum Nachweis aus.

20 *g* Fruchtgelee werden mit 100 *cc* 90-prozentigem Alkohol gefällt und der Niederschlag dekantiert. Ein Teil des Niederschlages dient zunächst zur Prüfung auf Gelatine. Bei Gegenwart derselben gibt seine wässerige Lösung mit Tanninlösung und mit Pikrinsäurelösung Niederschläge; der trockene Niederschlag selbst entwickelt beim Erhitzen mit Ätzkalk Ammoniak. Der Rest des Niederschlages wird nunmehr in kochendem Wasser gelöst und auf Gelose geprüft. Man macht mit Kalkwasser alkalisch, kocht 2 bis 3 Minuten und filtriert durch feine Leinwand. Dann neutralisiert man mit Oxalsäure, engt auf dem Wasserbade ein, versetzt mit Formaldehyd und dampft zur Trockne. Den Rückstand kocht man einige Minuten mit Wasser; alsdann filtriert man mit Hilfe des Heisswassertrichters. Das Filtrat wird unter Umrühren auf 7 bis 8 *cc* eingedampft, in ein Reagensglas gegossen und abgekühlt. Bei Gegenwart von Gelose erstarrt es zur steifen Gallerte. — Ist keine Gelatine vorhanden, so fällt die Behandlung mit Formaldehyd fort.

---

[1]) Zeitschrift f. angewandte Mikroskopie **2**, Heft 9; durch Pharm. Zentralhalle **38**, 138.

[2]) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **40**, 229.

[3]) Répert. pharm. (3. sér.) **14**, 337; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 763.

zwar direkt (K_1), nach Zollinversion (K_2) und nach der Inversion Sachsse[1]) (K_3), ferner die Asche, und endlich wird qualitativ durch Zusatz von Alkohol zur Sirupl**ö**sung auf Dextrin geprüft. Überschreitet das spezifische Drehungsvermögen wesentlich den Wert von + 16° und ist K_3 grösser als K_2, so ist die Gegenwart von Stärkesirup erwiesen.

Zu einer näheren quantitativen Bestimmung des Stärkesirupgehaltes greifen die Verfasser auf Angaben von L. K. Boseley[2]) zurück, nach denen das Kupferreduktionsvermögen der Stärkesiruptrockensubstanz im Mittel 53 % von demjenigen der Dextrose beträgt und ferner das spezifische Drehungsvermögen dieser Trockensubstanz für Natriumlicht im Mittel = + 134° ist. Bezeichnet man den Prozentgehalt eines Sirups an Rohrzucker mit s, an Invertzucker mit i und an Stärkesiruptrockensubstanz mit x, und beachtet man, dass die spezifischen Drehungsvermögen des Rohrzuckers und des Invertzuckers = + 66,5°, beziehungsweise — 23,1° sind, so ergeben sich folgende Formeln:

$$K_1 = i + 0{,}53\,x$$

$$K_2 = i + 0{,}53\,x + \frac{s}{0{,}95}$$

$$[\alpha]_D = \frac{66{,}5\,s + 134\,x - 23{,}1\,i}{100}.$$

Hieraus findet man

$$s = 0{,}95\ (K_2 - K_1)$$

$$x = 0{,}684\,[\alpha]_D + 0{,}590\,K_1 - 0{,}432\,K_2$$

$$i = K_1 - 0{,}53\,x.$$

A. K. Miller und J. P. Potts[3]) wenden gegen dieses Verfahren ein, dass es sich auf Durchschnittswerte stützen müsse und daher im Einzelfalle zu recht unsicheren Resultaten führen könne. Insbesondere ergeben die zuletzt angeführten Formeln infolge dieses Umstandes zuweilen geradezu negative Werte für i. Die Verfasser meinen, man solle sich unter diesen Umständen lediglich auf den qualitativen Nachweis des Stärkesirups beschränken und auf seine quantitative Bestimmung ganz verzichten. Diesen Nachweis erbringen sie, indem sie den Rohrzucker polarimetrisch nach Clerget ermitteln und das dem Rohrzuckergehalt entsprechende spezifische Drehungsvermögen vom Drehungsvermögen des Gesamtsirups abziehen. Bei reinen Sirupen bleibt ein

1) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 231.

2) The Analyst **28**, 125.

3) Journal of the society of chemical industry **18**, 1091.

negativer Wert, bei stärkesiruphaltigen ein positiver von meist erheblichem Betrage. Lässt dieses Verfahren irgend welche Zweifel, so kann man den Sirup vergären und den Gärrückstand polarisieren.

Gegen diese Einwände macht N. Leonard[1]) geltend, dass die Praxis der Nahrungsmittelkontrolle quantitative Angaben verlange, und dass die nach seiner Methode zu gewinnenden Werte für diesen praktischen Zweck ausreichend genau seien. Im übrigen könne man die Unsicherheit des Resultates in geeigneter Weise im Analysenattest zum Ausdruck bringen.

Eine weitere Formel zur Berechnung des Stärkesirupgehaltes veröffentlichte E. W. T. Jones[2]). Sie stützt sich darauf, dass das spezifische Drehungsvermögen des unverfälschten Sirups (nicht der Trockensubstanz) bei 17,5 ° C. = — 11 ° und dasjenige des Stärkesirups + 109 ° beträgt. Bezeichnet man mit $[\alpha]_D$ wiederum das spezifische Drehungsvermögen des Sirups, so ergibt sich sein prozentischer Gehalt an Stärkesirup aus der Formel $\frac{100\,([\alpha]_D + 11)}{120}$.

Ch. G. Matthews und A. H. Parker[3]) fügten den üblichen analytischen Bestimmungen noch eine weitere hinzu, indem sie den Gärrückstand mit Diastase verzuckerten und einer erneuten Gärung unterwarfen. Sie versuchen mit Hilfe des so gefundenen Wertes Schlüsse auf den Gehalt an »Dextrin« einerseits und »Gallisin«[4]) andererseits zu ziehen, wegen deren ich auf das Original verweise. Im übrigen berücksichtigen die Verfasser bei der Ermittlung der Trockensubstanz auf indirektem Wege aus dem spezifischen Gewicht die Mineralstoffe und die Kohlenhydrate gesondert, und zwar in einer Art, die vollkommen analog der von Farnsteiner[5]) ausführlich motivierten ist.

Einige Speisesirup-Analysen sind von W. Bersch[6]) mitgeteilt worden.

---

1) The Analyst **25**, 85.

2) The Analyst **25**, 87.

3) The Analyst **25**, 89.

4) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 621. In der an die obigen Mitteilungen sich anschliessenden Diskussion in der Society of Public Analysts wurde mehrfach gegen die Wiedereinführung des Begriffes „Gallisin" in die chemische Analyse Widerspruch erhoben, da er sich auf Substanzen bezieht, für deren Reinheit und Einheitlichkeit keinerlei Garantie besteht.

5) Vergl. S. 376—378 und 384.

6) Österreichisch-Ungarische Zeitschrift f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 1897, Heft 1.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Harnuntersuchung. Zuckernachweis. Seit der fruchtbaren Kritik, welche E. Pflüger an den Methoden zum Nachweis des Zuckers geübt hat, ist das Interesse für diese Frage sehr rege geblieben. Zuerst sei hier Sahli[1]) erwähnt, der umfangreiche Untersuchungen über die Pavy'sche Methode angestellt hat. Er fand, dass diese alle anderen quantitativen Bestimmungen an leichter Ausführbarkeit, Bequemlichkeit und Raschheit übertrifft, wenn man folgende Punkte berücksichtigt, die bisher meist übersehen wurden: Man muss stark verdünnen, nur gelinde sieden lassen und einen Kolben von etwa 75—100 *cc* verwenden, der nicht luftdicht mit der Bürette verbunden sein muss. Sahli verdünnt das Gemenge von je 5 *cc* der beiden Reagenzien (Seignettesalz-Kali-Ammoniaklösung und Kupfersulfatlösung) mit 30 *cc* Wasser und verdünnt den Harn so, dass er ungefähr $^1/_2$—1 $^0/_0$ Zucker enthält.

Eine eigentümliche Hemmung der Nylander'schen Zuckerreaktion hat H. Bechhold beobachtet.[2]) Im Harn eines Bakteriologen, der zur Händedesinfektion viel mit Sublimat gearbeitet hatte, und ebenso im Harn von mit Quecksilber behandelten Syphilitikern versagte die Reaktion, auch wenn Zucker zugesetzt war. Nicht so stark verzögert wie nach Quecksilberpassage durch den Organismus war die Zuckerreaktion, wenn zu normalem Harn Sublimat oder organische Quecksilberverbindungen zugesetzt wurden. Auch andere Stoffe setzen die Empfindlichkeit der Nylander'schen Probe herab, so Eiweiss, Thymol, Albumosen und Chloroform. Die Probe nach Fehling oder Trommer wird durch Quecksilberverbindungen nicht beeinflusst.

Die Gärungsprobe zum Nachweis von Zucker hat E. Salkowski[3]) neuerdings eingehend studiert. Er hebt hervor, dass während die Reduktionsproben auf einer nicht typischen Eigenschaft der Glykose beruhen, die Vergärbarkeit für diese typisch ist, und dass deswegen und wegen der hohen Empfindlichkeit (0,1—0,05 $^0/_0$ Traubenzucker) diese Probe im Gegensatz zu dem, was Pflüger ausgeführt hat, am besten zum Nachweis von Zucker zu benutzen ist. Er nimmt 15 *cc* Harn, 0,5—0,8 *g* Presshefe, schliesst mit Quecksilber ab und lässt

[1]) Deutsche medizin. Wochenschrift **31**, 1417.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **46**, 371.
[3]) Berliner klin. Wochenschrift, Festschrift für C. A. Ewald, 48.

bei einer Temperatur von 30—38° etwa 20—22 Stunden stehen: zur Kontrolle empfiehlt es sich, auf etwa 70° zu erwärmen, um die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure zu entfernen. Kohlensäureentwicklung bei saurer Reaktion beweist unter allen Umständen gärungsfähigen Zucker, ist dagegen der Harn alkalisch geworden, so müssen die Proben verworfen werden. In zweifelhaften Fällen ist der Harn vor dem Versuch zum Sieden zu erhitzen, ist er dabei alkalisch geworden oder geblieben, so ist er vorsichtig mit ganz verdünnter Salzsäure oder Weinsäure anzusäuern und die Kohlensäure durch Erhitzen auszutreiben. Bei der ammoniakalischen Gärung verschwindet der Zucker schnell.

Als einfache und genaue Methode der Zuckerbestimmung empfiehlt Jos. Bilinski[1]), bei der Titration mit Fehling'scher Lösung zu dem Gemisch von letzterer und Harn, (der durch Zusatz von Urannitrat geklärt ist) einige Tropfen vierprozentiger Urannitratlösung zuzufügen. Ist beim Erhitzen alles Kupferoxyd reduziert, so wird bei Gegenwart der kleinsten überschüssigen Zuckermenge auch das Uranoxyd reduziert und dieses verleiht dem ausgefällten Kupferoxydhydrat eine grüne, respektive bräunliche Färbung: 50 *cc* Harn werden mit soviel (10—20 *cc*) Urannitratlösung versetzt, dass ein Tropfen dieser Mischung pulverisiertes Ferrocyankalium braunrot färbt; dann wird mit destilliertem Wasser auf 100 *cc* aufgefüllt, filtriert und in einem aliquoten Teil dieses Gemisches annähernd die Zuckermenge bestimmt. Zur genauen Bestimmung wird der Harn je nach der vorhandenen Zuckermenge verdünnt (am besten auf 15 $^0/_{00}$) und nun die exakte Grenze durch Zufügung kleiner Harnmengen (0,1 *cc*) festgesetzt. Ausser zur Klärung kann die Uranlösung auch zur Konservierung von Harn benutzt werden.

Neue Apparate zur quantitativen Bestimmung des Zuckers mittels der Gärungsprobe haben B. Wagner[2]) und H. Citron[3]) angegeben. Während der Wagner'sche Apparat auf demselben Prinzip beruht wie der Lohnstein'sche, nur dass dafür gesorgt ist, dass die Gärflüssigkeit nicht mit dem Quecksilber in Berührung kommt (der Apparat »Gärungs-Saccharo-Manometer« ist zu beziehen von F. O. R. Götze in Leipzig), ist das »Gär-Saccharoskop« von Citron nach folgendem Prinzip gebaut. Die Spindel ist gross, sein oberes Ende zum Knie gebogen, das mit einer Federpose auf eine seitliche Skala

[1]) Monatshefte f. Chemie **26**, 133.
[2]) Münch. medizin. Wochenschrift **52**, 2327.
[3]) Deutsche medizin. Wochenschrift **31**, 1753.

zeigt, so dass die Ablesung aussen stattfindet. Die Skala ist so graduiert, dass sie die Zuckerprozentzahlen von 0—10 in $^1/_{10}$% geteilt direkt angibt. Das Gärungsgefäss, ein verzinnter Messingzylinder, ist mit einer Längsrinne versehen, in der eine Röhre auf und ab verschiebbar angeordnet ist. Die Röhre nimmt ein kleines Thermometer auf und läuft unten in eine Platte mit einem Borstenkranz aus. Auf diese Weise kann Rührer und Thermometer während des ganzen Versuchs neben der Spindel im Apparat bleiben, auch braucht die Spindel während des Umrührens nicht entfernt, sondern nur ein wenig angehoben zu werden, wodurch Verlust von Flüssigkeit vermieden wird. Die durch Temperaturänderung notwendig werdende Umrechung besorgt ein »Korrektor« auf automatischem Wege. Dieser besteht aus zwei parallel angeordneten Skalen, von denen die eine bewegliche die Zahl 0, darüber und darunter. + respektive — 0,1—0,8, die andere die festen Temperaturgrade von 10—70 enthält. Zu Beginn des Versuchs ist der Nullpunkt auf die jeweilige Temperaturzahl einzustellen und der Korrektionswert nachher abzurechnen. Der Apparat, der sich in der Praxis bewährt hat, ist zu beziehen von R. Kallmeyer und Co., Berlin N., Oranienburgerstrasse 45 und kostet 27 Mark.

Für den Nachweis der Fruktose hatte bisher die Külz'sche Beobachtuug gegolten, dass dieser Zucker, dem Harn zugesetzt, nicht durch Bleiessig gefällt werde. Rudolf Adler und Oscar Adler [1]) zeigen aber, dass bei Fällung des Harns mit Bleiessig, sowohl in einem Fall von Lävulosurie als auch bei künstlichem Zusatz von Fruchtzucker zu normalen oder pathologischen Harnen, Lävulose, mitunter sogar in beträchtlicher Menge, zurückbehalten wird.

Eine neue Methode zum Nachweis der Pentosen im Harn gründet Ad. Jolles [2]) in folgender Weise auf die Reaktionsfähigkeit des Osazons. 10—20 *cc* Harn werden mit entsprechenden Mengen Natriumazetat und salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, zirka 1 Stunde im Wasserbad gekocht und dann 2 Stunden in kaltem Wasser stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Asbestfilter gebracht, einmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann Filter samt Inhalt in ein Destillationskölbchen gebracht. Hierauf fügt man 20 *cc* destilliertes Wasser und 5 *cc* konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert zirka 5 *cc* in eine in kaltem Wasser befindliche Eprouvette ab, welche vorher

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 1164.
[2]) Zentralbl. f. innere Medizin **26**. 1049.

mit 5 *cc* destilliertem Wasser beschickt wurde. Bei Gegenwart von Pentosen gibt 1 *cc* des Gemenges beim Kochen mit 4 *cc* des Bial-schen Reagens (1 *g* Orzin in 500 *cc* konzentrierter Salzsäure, dazu 20—30 Tropfen 10-prozentiger Eisenchloridlösung) infolge des gebildeten Furfurols intensive Grünfärbung. — Mit Vanillinsalzsäure liefert Pentosazon intensive Rotfärbung. Für den Nachweis mit Orzin muss 1 *cc* Harn mit 4—5 *cc* des Orzin-Reagens aufgekocht und etwa 1—2 Minuten im Kochen erhalten werden.

Die quantitative Bestimmung gepaarter Glykuronsäuren nach C. Neuberg und Wilh. Neimann[1]) beruht darauf, dass die frei werdende Glykuronsäure sofort in eine beständige Form, nämlich durch Bromwasser in Zuckersäure übergeführt wird. Das lässt sich quantitativ erreichen durch dreistündiges Erhitzen mit 1—3-prozentiger Bromwasserstoffsäure und Brom im Rohr bei 100°. Etwaige Bromsubstitutionsprodukte (zum Beispiel substituierte Phenole) werden abfiltriert, die Zuckersäure aus der eingedampften Lösung mit Barytwasser ausgefällt und bromfrei gewaschen, der Niederschlag dann mit Ammoniumkarbonat und etwas Ammoniak eine halbe Stunde erwärmt, das Filtrat vom ausgeschiedenen Baryumkarbonat zweimal zur Entfernung der flüchtigen Ammonverbindungen eingedampft. Die auf 3—5 *cc* eingeengte Flüssigkeit wird mit konzentrierter Silbernitratlösung gefällt: das d-zuckersaure Salz wird im Gooch-Tiegel mit 50- und 96-prozentigem Alkohol ausgewaschen und im Vakuumexsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für Harn empfiehlt sich eine vorherige Fällung mit Barytwasser, Entfernen des Baryums durch Kohlensäure und Eindampfen auf 5—8 *cc*; gepaarte Schwefelsäuren stören dabei nicht. Während bei wichtigen natürlichen Glykuronsäuren bis 95% der Theorie erhalten wurde, ist die Methode bei Euxanthinsäure, Mentholglykuronsäure und Urochloralsäure nicht quantitativ. B. Tollens[2]) macht gegenüber dieser Methode geltend, dass die von ihm angewandte Bestimmungsart (Furfuroldestillation), wenn man die reinen gepaarten Glykuronsäuren abgeschieden hat, zur annähernden Bestimmung brauchbare Zahlen liefert. Doch sieht C. Neuberg[3]) gerade darin einen grossen Vorzug seiner Methode, dass die gepaarten Glykuronsäuren

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **44**, 127.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **44**. 388.

[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **45**, 183.

nicht erst isoliert werden müssen, und dass sie auch bei Gegenwart von Pentosanen und Nukleoproteïden anwendbar ist.

Nach V. Frommer[1]) wird zum Nachweis von Azeton der alkalisch gemachte Harn mit einigen Tropfen einer 10-prozentigen alkoholischen Lösung von Salizylsäurealdehyd auf zirka 70° erwärmt, wodurch bei Gegenwart des Ketons ein purpurroter Ring auftritt.

Die Riegler'sche Methode zum Nachweis der Azetessigsäure im Harn hat Ludw. Lindemann[2]) in folgender Weise modifiziert: Man säuert 10 *cc* des Harns mit 5 Tropfen verdünnter Essigsänre an, setzt 5 Tropfen Jodjodkaliumlösung hinzu, schüttelt gut durch und gibt 2 *cc* Chloroform hinzu. Bei Anwesenheit von Azetessigsäure bleibt das letztere farblos, während es sonst durch das Jod rot gefärbt wird. Die Reaktion, deren Wesen noch nicht klar ist, — um Jodoformbildung scheint es sich nicht zu handeln — ist empfindlicher als die Eisenchloridreaktion und hat vor dieser den Vorzug, auch eindeutiger, zum Beispiel Salizylsäure gegenüber, zu sein.

Mit dem Nachweis des Indikans im Harn haben sich E. Nicolas[3]) und A. Gürber[4]) beschäftigt. Ersterer benutzt die Reaktion des Indikans mit Furfurol: wird indikanhaltiger Harn mit einigen Tropfen einer gesättigten wässrigen Furfurollösung und dem gleichen Volumen Salzsäure versetzt und dann langsam mit Chloroform geschüttelt, so zeigt letzteres eine deutliche grüne Fluoreszenz. A. Gürber hat in einprozentiger Osmiumsäurelösung ein Oxydationsmittel angegeben, das Indigo nicht weiter oxydiert, daher sehr bequem zu handhaben ist. 5 *cc* Harn, der wenn stark gefärbt, mit $^1/_8$ Volumen Bleiessig zu fällen ist, werden mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure und 2—3 Tropfen einprozentiger Osmiumsäure versetzt, gut gemischt und ohne heftiges Schütteln mit 4—5 *cc* Chloroform ausgezogen.

Die früher viel angewandte, dann wieder verlassene Methode der Bestimmung von Harnsäure und Purinbasen als Kupferoxydulverbindungen hat der inzwischen leider früh verstorbene Martin Krüger in Gemeinschaft mit Jul. Schmid[5]) eingehend und mit Erfolg geprüft. Sie konnten zeigen, dass die Fällung von Harn-

[1]) Berliner klin. Wochenschrift **54**, 1008.
[2]) Münchener mediz. Wochenschrift **52**, 1386.
[3]) Bull. de la soc. chim. de Paris **33**, 743.
[4]) Münchener mediz. Wochenschrift **52**, 1578.
[5]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **45**, 1.

säure und Purinbasen durch das Kupferreagens vollständig ist, und dass die zur Abscheidung der Harnsäure nötigen Manipulationen bei den Purinbasen keine Veränderung erzeugen; sie sind auf Grund ihrer Versuche zu folgender Bestimmungsmethode[1]) gekommen: 400 *cc* Harn werden in einem Literrundkolben mit 24 *g* Natriumazetat und 40 *cc* käuflicher, konzentrierter Natriumbisulfitlösung versetzt, zum Kochen erhitzt und nach Zusatz von 40—80 *cc* (je nach dem Gehalt von Purinkörpern) 10-prozentiger Kupfersulfatlösung mindestens 3 Minuten im Sieden erhalten. Der entstandene flockige Niederschlag wird sofort oder nach dem Abkühlen der Flüssigkeit durch ein Faltenfilter filtriert, mit heissem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und schliesslich mit heissem Wasser in den Kolben, in dem die Fällung vorgenommen war, zurückgespült. Man fügt so viel Wasser hinzu, dass die Flüssigkeitsmenge etwa 200 *cc* beträgt, erhitzt zum Sieden und zersetzt den Kupferoxydulniederschlag durch Hinzufügen von 30 *cc* Natriumsulfidlösung. Von der Vollständigkeit der Fällung hat man sich zu überzeugen, indem man einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein mit einem Tropfen Bleiazetat befeuchtetes Stück Filtrierpapier bringt (Braunfärbung soll einen Überschuss von Schwefelnatrium anzeigen). Nach völliger Zersetzung säuert man mit Essigsäure an, erhält noch so lange im Sieden, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat, filtriert siedend heiss mit Hilfe der Saugvorrichtung und unter Benutzung einer Porzellanfiltrierplatte, wäscht mit heissem Wasser aus und dampft das Filtrat in einer 300 *cc* fassenden Glasschale bis auf 10 *cc* ein. Während des Einengens und des darauf folgenden zweistündigen Stehens scheidet sich die Harnsäure ab, während die Purinbasen in Lösung bleiben. Die abgeschiedene Harnsäure wird durch ein kleines Filter filtriert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis Filtrat und Waschflüssigkeit 75 *cc* betragen. Zu der aus dem gefundenen Stickstoff-Wert durch Multiplikation mit 3 berechneten Harnsäure sind noch 3—5 *mg* hinzuzufügen. Das Filtrat von der Harnsäure wird mit Natronlauge alkalisch, darauf mit Essigsäure schwach sauer gemacht, nach Erwärmen auf 70° oder einige Grade darüber mit $^1/_2$—1 *cc* 10-prozentiger Essigsäure und 10 *cc* Braunsteinaufschwemmung (die Aufschwemmung von Braunstein in Wasser wird in folgender Art hergestellt: Eine heisse 5-prozentige Permanganatlösung wird mit Alkohol bis zur

[1]) H. Thierfelder, Hoppe-Seyler's Handbuch der physiol. u. pathol.-chemischen Analyse, Berlin, 7. Aufl., S. 435.

Entfärbung behandelt) versetzt und eine Minute geschüttelt, man fügt jetzt 10 *cc* der Bisulfitlösung hinzu, welche gleichzeitig den überschüssigen Braunstein löst, und 5—10 *cc* der 10-prozentigen Kupfersulfatlösung, erhält die Flüssigkeit 3 Minuten im Sieden, filtriert den Niederschlag sofort durch ein Faltenfilter (schwedisches Papier, J. H. Munktell No. 1), wäscht mit heissem Wasser aus und bestimmt den Stickstoff der gesamten Purine nach Kjeldahl.

Der Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn ist von Fr. W. Schildbach[1]) und von Alex. Raphael[2]) geprüft worden. Ersterer erklärt die Riegler'sche Probe (Rotfärbung einer alkoholischen Chloroformlösung der Gallenpigmente mit Paradiazobenzen) für überflüssig, da sie der Huppert'schen an Empfindlichkeit und Deutlichkeit nachsteht, letzterer fand, dass, wenn man 2—3 Tropfen Natriumnitritlösung und 5 *cc* Sulfanilsäurelösung zu 5 *cc* Harn setzt, zunächst eine amethyst-, dann eine kirschrote Färbung auftritt, fügt man zu den 2—3 Tropfen Nitritlösung erst den Harn dann die Sulfanilsäure, so erhält man gelbgrüne Färbung, die dann in kirschrot übergeht.

Die im Harn vor 10 Jahren von Gottlieb, Bondzynski, Cloëtta etc. gefundene Oxyproteïnsäure (Uroprotsäure) haben E. Abderhalden und Fr. Pregl[3]) in der Art isoliert, dass sie aus dem Alkoholextrakt des Harns den Harnstoff durch Oxalsäure, diese durch Baryt, letzteren wieder durch Schwefelsäure quantitativ entfernten und dann maximal dialysierten. Das Produkt lieferte erst nach der Hydrolyse Aminosäuren, und zwar Glykokoll, Alanin, Leuzin, Glutaminsäure, Phenylalanin und wahrscheinlich Asparaginsäure: es handelt sich also um ein dem totalen Abbau entgangenen Eiweissabkömmling. Gleichzeitig zeigte E. Salkowski,[4]) dass der aus dialysiertem Harn durch Alkohol fällbare Niederschlag kein einheitlicher Körper ist, sondern aus mindestens zwei, durch ihren Stickstoffgehalt verschiedenen Stoffen besteht, von denen der eine vermutlich eine durch Säure leicht hydrolysierbares, von Ptyalin nicht angreifbares, stickstoffhaltiges kohlehydratartigen Verbindung darstellt.

Paul Ehrlich hat zuerst für den Harn gezeigt, dass er mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in saurer Lösung Färbung gibt,

---

1) Zentralbl. f. innere Medizin **26**. 1097-
2) St. Petersburg. medizin. Wochenschrift **30**, 128.
3) Zeitschrift f. physiol. Chemie **46**, 19
4) Berliner klin. Wochenschrift **54**, Nr. 52.

die, wie O. Neubauer zeigte und Rich. Bauer[1]) bestätigte. (auch für den alkoholischen Fäzesextrakt) auf der Anwesenheit von Urobilinogen beruht. Die Reaktion tritt auch, wie O. Neubauer fand, zwischen Eiweisskörpern und dem Aldehyd ein, und wird nach Erwin Rohde[2]) am besten in folgender Form angestellt: Zur Lösung der Aufschwemmung von Eiweiss fügt man im Reagensglas 5—10 Tropfen einer 5-prozentigen Lösung des Aldehyds in 10-prozentiger Schwefelsäure und setzt vorsichtig unter häufigem Umschütteln konzentrierte Schwefelsäure bis zum Auftreten der Färbung zu, diese ist violett, nach kurzer Zeit dunkelviolett mit einem Absorpotionsstreifen im Spektrum bei λ 615--570. Wie der genannte Aldehyd wirken auch andere aromatische Aldehyde aber nicht solche der Fettreihe, am besten p-Nitrobenzaldehyd (grün) und Vanillin (rot). Eine Verschärfung der Reaktion erzielt man, wenn man mit einer frischen Lösung von 1 Teil Aldehyd in 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Haben die Eiweisstoffe vorher mit Aldehyd reagiert, so tritt die Reaktion nicht mehr ein. Von Eiweissen reagieren nicht Leim und Jodproteïne. Von Eiweissspaltungsprodukten reagiert nur Tryptophan, das als eigentlicher Träger der Reaktion aufzufassen ist.

Eine sehr empfindliche Reaktion des Formaldehyds und der sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen, welche gleichzeitig eine Farbenreaktion der Eiweissstoffe ist, beschreibt E. Voisenet[3]). Versetzt man Eiweisslösung mit etwas salpetrige Säure enthaltender Salzsäure oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Spuren von Formaldehyd (1 : 10000000) so färbt sich die Flüssigkeit violettrosa bis blau; bei gleichbleibender Eiweissmenge gibt es ein Optimum des Formaldehydzusatzes, während ein Überschuss von letzterem die Reaktion hindert; ebenso schadet ein Überschuss von Nitrit, aber nicht ein solcher von Eiweiss. Voisenet sieht die reagierende Gruppe im Tryptophan, dessen Oxydationsprodukte die Reaktion zeigen. Leim, Keratin und die peptischen albumosenfreien Produkte geben die Reaktion nicht, wohl aber die pankreatischen Verdauungsprodukte. Die Reaktion eignet sich ebenso zum Nachweis von Formaldehyd in Milch wie von Eiweiss im Harn.

---

1) Zentralbl. f. innere Medicin **26**, 833.
2) Zeitschrift f. physiol. Chemie **44**, 161.
3) Bull. de la soc. chim. de Paris **33**, 1198.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Siliziums. Bei Gelegenheit einer ausführlichen Arbeit über die Silikatanalyse hat E. Jordis[1]) gefunden, dass die auf übliche Weise abgeschiedene Kieselsäure auch nach stärkerem Glühen nicht frei von Chlor ist, wenngleich sich der Chlorgehalt beim Glühen vor dem Gebläse um etwas (von 1,8 auf 1,5 $^0/_0$) verringert. Dampft man das chlorhaltige Produkt nun mit Wasser ab und glüht wieder, so lässt sich Chlor darin nicht mehr nachweisen. Daraus schliesst der Verfasser, dass sich beim ersten Abscheiden der Kieselsäure eine glühbeständige Siliziumdioxyd-Chlorwasserstoffverbindung gebildet hat, die sich durch Wasser zersetzen lässt. Durch Leitfähigkeitsmessungen, die Jordis mit einem Gemisch von Kieselsäurelösung und Salzsäure vornahm, wurde er in seiner Ansicht bestärkt, teilte seine Resultate auch Julius Meyer mit, der gerade im Verein mit W. Becker eine Arbeit über das Atomgewicht des Siliziums[2]) veröffentlicht hatte, und machte darauf aufmerksam, dass nach seinen Berechnungen die früher angenommene Zahl 28,4 zu hoch ist und der wahre Wert zwischen 28,10 und 28,24 liegt.

Hierdurch veranlasst ist Meyer[3]) an eine erneute Bearbeitung dieser Materie herangetreten und hat zunächst die Leitfähigkeitsmessungen von Jordis mit einem Gemisch von Kieselsäurelösung und Salzsäure wiederholt, um vor allem zu ergründen, ob wirklich beim Zusammenbringen dieser beiden Verbindungen eine Reaktion eintritt, die auf die Bildung einer Siliziumdioxyd-Chlorwasserstoffverbindung hinweist. Er stellte seine Versuche einmal so an, dass er ein grösseres Leitfähigkeitsgefäss und kleine Elektrodenflächen, und dann so, dass er ein kleines Leitfähigkeitsgefäss und grosse Elektrodenflächen anwandte. Dabei stellte sich heraus, dass im ersten Falle eine Konzentrationsänderung nicht oder nur in sehr geringem Maſse eingetreten war. Bei auf die zweite Art angestellten Versuchen zeigte sich zwar eine Konzentrationsänderung der Lösung, doch rührte diese nicht von der Bildung einer neuen Verbindung her, sondern davon, dass durch

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **35**, 16.
[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **43**, 2510; diese Zeitschrift **44**, 461.
[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **47**, 45.

die grosse Menge Platinmohr Salzsäure aus der Lösung absorbiert wurde, eine Erscheinung, die schon von Fr. Kohlrausch[1]) beobachtet war und die sich nur bei Lösungen von Säuren oder Basen, nicht aber bei solchen von neutralen Salzen konstatieren lässt. 1 *g* Platinmohr ist, wie K. Kellner[2]) festgestellt hat, imstande, eine Konzentrationsänderung bis zu 20 und 28,5 % zu bewirken. Ersetzte Meyer nach einem so ausgeführten Versuche die Flüssigkeit in dem Widerstandsgefäss durch destilliertes Wasser, so wurde die Leitfähigkeit grösser, da von dem Platinmohr so lange von der absorbierten Salzsäure an das Wasser abgegeben wurde, bis sich ein Gleichgewichtszustand bildete. Nachdem sich so herausgestellt hatte, dass beim Zusammenbringen von Kieselsäurelösung und Salzsäure eine Verbindung nicht entsteht, suchte Meyer zu ergründen, woher es kam, dass Jordis in der abgeschiedenen Kieselsäure Chlor fand. Er kam dabei zu derselben Ansicht, wie van Bemmelen[3]), dass nämlich Salzsäure von der Kieselsäure absorbiert wird und weder durch Auswaschen noch durch Trocknen bei 150° von derselben getrennt werden kann. Dass Jordis fast übereinstimmende Resultate beim Ermitteln des Chlors in der abgeschiedenen Kieselsäure erhielt, auch wenn verschiedene Mengen von Salzsäure bei den diesbezüglichen Versuchen angewandt waren, erklärt sich daraus, dass beim Erhitzen einer Kieselsäurelösung mit Salzsäure[4]) auf etwa 110° ein Gemisch entsteht, das ungefähr 20 % Salzsäure enthält, und es ist anzunehmen, dass dann bei weiterem Erhitzen der Salzsäuregehalt konstant abnimmt, und dass die aus der geglühten Kieselsäure erhaltenen Mengen Chlor von der angewandten Temperatur abhängen.

Trotzdem sind, wie der Verfasser nachweist, die von Jordis ermittelten Zahlen für Chlor zu hoch, und zwar aus dem Grunde, weil die salzsäurehaltige Kieselsäure in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Und da diese gelösten Spuren nach den Angaben von R. Ruer[5]) beim Erhitzen mit Salpetersäure, wie es zum Abscheiden des Chlors mit Silbernitrat geschieht, wieder ausfallen, werden sie mit dem aus dem wässrigen Auszuge der geglühten Kieselsäure erhaltenen Chlorsilber zusammen gewogen und beeinflussen so die Resultate. Dabei ist die

[1]) Wiedemann's Annalen **26**, 171, 220.
[2]) Wiedemann's Annalen **57**, 79.
[3]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **36**, 380.
[4]) Wie konzentriert letztere auch sei.
[5]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **48**, 85.

Löslichkeit der mit Salzsäure abgeschiedenen und geglühten Kieselsäure in Wasser gar nicht gering. C. Friedheim und A. Pinagel[1]) haben gefunden, dass von nach dreimaligem Abdampfen mit Salzsäure auf 150° erhitzter Kieselsäure 1,69 % und selbst nach zwanzigmaligem Abdampfen mit Salzsäure noch Spuren derselben in Lösung gehen. Bei Versuchen, die Meyer in dieser Weise anstellte, sah er die Angaben der genanten Autoren bestätigt. Er fand in dem destillierten Wasser, mit dem er aus Siliziumtetrachlorid durch Eindampfen und Trocknen bei 150° abgeschiedene Kieselsäure behandelt hatte, sowohl Spuren von gelöster, als auch in dem zur Bestimmung des darin enthaltenen Chlors gefällten Chlorsilber Spuren von mitgefällter Kieselsäure.

Nun schritt Meyer zur Untersuchung des Einflusses, den Temperatur und Dauer des Erhitzens auf den Gehalt der Kieselsäure an Salzsäure ausüben. Als Ausgangsmaterial benutzte er reines Siliziumtetrachlorid, dampfte es in einer Platinschale mit destilliertem Wasser ein und trocknete das resultierende Siliziumdioxyd bei 150° bis zu konstantem Gewicht. Dasselbe hatte noch einen Gehalt von 0,93 % Salzsäure. Dann wurden Portionen davon in einen besonders konstruierten Platintiegel, der schon bei der ersten Bestimmung des Atomgewichts des Siliziums beschrieben ist, gebracht und in einem elektrischen Heräusofen erhitzt. Dabei stellte sich heraus, dass mit steigender Temperatur und vermindertem Gehalt an Salzsäure auch die Löslichkeit der Kieselsäure abnimmt.

Erst wenn die Temperatur 2 Stunden lang auf 1280° gehalten war, konnten in dem wässrigen Auszuge der Substanz weder Chlor noch Kieselsäure nachgewiesen werden. Wie überhaupt die Temperatur auf den Gehalt an Salzsäure wirkt, ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Temperatur in °C.	Gehalt an Chlor %	Temperatur in °C.	Gehalt an Chlor %
614	0,90	1010	0,50
708	0,89	1105	0,31
805	0,72	1185	0,18
895	0,61	1280	0,05

Bei diesen Versuchen wurde immer eine halbe Stunde erhitzt. Die Dauer des Erhitzens wirkt in folgender Weise auf die Zusammen-

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **45**, 410; diese Zeitschrift **45**, 116.

setzung der geglühten Kieselsäure ein, und zwar wurde immer auf 1000° erhitzt.

Zeit	Gehalt an Chlor %	Zeit	Gehalt an Chlor %
30 Minuten . .	0,52	4 Stunden	0,01
1 Stunde . . .	0,31	5 „	keine Trübung mit
1 „ 30 Min.	0,14	6 „	Silbernitrat
2 Stunden . . .	0,08	—	—

Hieraus ergibt sich, dass ein 5-stündiges Glühen auf 1000° genügt, um die Kieselsäure vollständig rein zu erhalten. Da nun Meyer und Becker bei ihrer Arbeit über das Atomgewicht des Siliziums die zur Wägung gebrachte Substanz 5—5$^1/_2$ Stunden bei ungefähr 1100° geglüht hatten, kommt der erstere zu dem Schluss, dass die damals erhaltene Zahl richtig und nicht durch einen aus einem Gehalt an Salzsäure stammenden Fehler beeinflusst ist. Doch tritt in dem in der vorigen Arbeit berechneten Wert in so fern eine Änderung ein, als bei diesem die neueren Arbeiten über das Atomgewicht des Chlors von Richards und Wells[1]) noch nicht berücksichtigt sind. Setzt man für Chlor die von Richards und Wells gefundene Zahl 35,470 ein, so berechnet sich für das Atomgewicht des Siliziums nach der Methode

von Clarke die Zahl	28,251
« Ostwald die Zahl	28,250
« Meyer die Zahl	28,250
Mittel . .	28,250.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 459; über dieselben wird in dieser Zeitschrift binnen kurzem berichtet werden.

Berichtigung.

Diese Zeitschrift **44**, S. 213, Z. 15 v. u. liess Barelt statt Barell, ebenso im Autorenregister Band **44**, S. 213, Anmerkung 7) liess Wochenschrift für Brauerei **21** statt **24**.

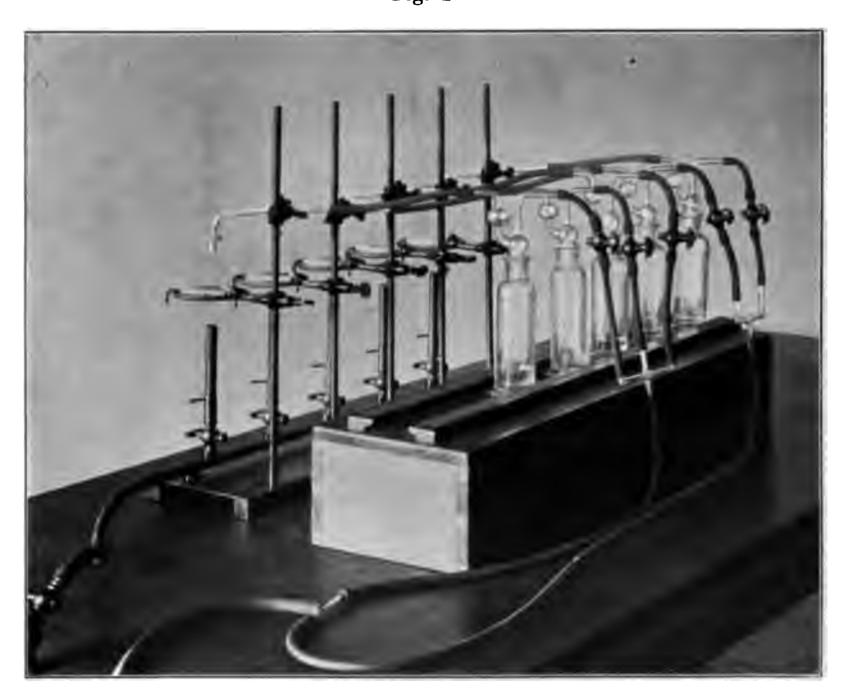
Fig. 1.



Apparat zum Reduzieren des Kaliniederschlages. Von vorn, im Gebrauch.



Fig. 2.



Apparat zum Reduzieren des Kaliniederschlages. Von hinten, ausser Gebrauch.

C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden. Druck von Carl Ritter in Wiesbad

fanden, zu zerstreuen. In analoger Weise habe ich nun auch die Einwirkung der Sulfide auf die Nitroprussiate studiert und die Ergebnisse meiner Untersuchungen im folgenden niedergelegt.

1. Die auftretenden Farben und ihre Ursachen.

Die Einwirkung der Sulfide auf die Nitroprussiate ist ein sehr kompliziertes Phänomen, in dem man verschiedene Phasen zu unterscheiden hat, jedoch werde ich mich hier nur mit der ersten, nämlich derjenigen Phase beschäftigen, welche als analytische Reaktion Verwendung findet.

Mischt man die Lösung eines Sulfids mit derjenigen eines Alkali-Nitroprussiats, so tritt, wenn jene Lösungen nicht zu verdünnt sind, eine wechselnde, aber stets intensive Färbung auf, welche als charakteristisch für die löslichen Sulfide und als klassisch für die (löslichen) Nitroprussiate anzusehen ist. Ich kann diese Tatsache auf alle Nitroprussiate, mögen sie löslich oder unlöslich sein, mit Einschluss derjenigen, deren Metall ein unlösliches Sulfid bildet, ausdehnen. So nehmen die Nitroprussiate des Kupfers, Nickels, Kobalts, Zinks, Mangans und so weiter, suspendiert in Wasser oder frisch ausgewaschen auf dem Filter, bei Hinzufügung von Natrium- oder Ammoniumsulfid dieselbe Farbe an, wie ein Alkalinitroprussiat, ohne dass sich, wie man vielleicht meinen könnte, das entsprechende Metallsulfid durch doppelte Umsetzung bildete. Die Färbung ist immer merklich dieselbe, stets wenig beständig, am unbeständigsten indes bei den unlöslichen Nitroprussiaten. Fügt man zum Beispiel in einer Porzellanschale zu Nickelnitroprussiat einige Tropfen einer Schwefelammoniumlösung, so erscheint eine intensive, gewöhnlich dem Berliner Blau ähnliche Färbung, welche jedoch wenig später fast momentan in blassgrau übergeht. Ein Überschuss von Sulfid oder die Verwendung von Alkohol an Stelle des Wassers als Lösungsmittel begünstigt die Bildung des Metallsulfids in der zweiten Phase, welche indes nicht so schnell verläuft, dass man nicht die Farbe der ersten Phase deutlich erkennen könnte. Diese ist also für alle Nitroprussiate charakteristisch.

Für alle Nitroprussiate ist bei vollkommener Gleichheit der Operationsbedingungen, des verwendeten Sulfids und so weiter die Färbung merklich dieselbe. Da man aber zum Nachweis der Sulfide ausschliesslich Alkalinitroprussiate verwendet, so habe ich dessen Färbungen in erster Linie studiert.

Die Farbe, welche das Natriumnitroprussiat mit löslichen Sulfiden hervorruft, kann blau oder rot oder eine Mischfarbe von beiden, das heisst violett, purpurblau, purpurrot und so weiter sein. Playfair kannte diese verschiedenen Farben bereits, aber nicht ihre Ursache. Béchamp[1]) studierte in einer ausserordentlich verdienstvollen Arbeit die Färbungen mit grosser Sorgfalt und fand, ohne jedoch die Ursache oder den Mechanismus der Erscheinungen zu kennen, rein experimentell, dass im Allgemeinen die Lösungen der Sulfhydrate Violett, die neutralen Sulfide Purpur und die Sulfide mit Überschuss von Alkali Rotpurpur als vorherrschende Farbe zeigen. Durch Verdünnung der Lösungen werden diese Farben modifiziert, so dass die der Sulfide denjenigen der Sulfhydrate gleich werden können, und er zog aus dieser und mancher anderen Tatsache den für jene Zeit kühnen Schluss, dass die verdünnten Lösungen der neutralen Sulfide nicht dieses Sulfid sondern Sulfhydrat und ausserdem freien Schwefelwasserstoff und freies Alkali enthielten.

In neuerer Zeit haben andere Autoren die analytische Bedeutung der verschiedenen Farbentöne überschätzt, ja, der eine[2]) von ihnen behauptet sogar mit voller Bestimmtheit, dass die neutralen Sulfide mit dem Nitroprussiat rote, die Sulfhydrate blaue Färbung hervorrufen. Carnot[3]) sagt genau das Gegenteil von dem was Béchamp angab; nach ihm sollen nämlich die Sulfide in konzentrierter Lösung blaue, in verdünnter hingegen Purpurfarbe erzeugen. Diese wenigen Andeutungen zeigen bereits, wie verschieden die einzelnen Autoren eine so gewöhnliche und oft ausgeführte analytische Reaktion beurteilen.

1. Bei der Einwirkung eines löslichen Sulfids auf Natriumnitroprussiat und allgemein auf jedes lösliche oder unlösliche Nitroprussiat entsteht eine blaue Substanz.

Damit die blaue Farbe erscheine, darf freies Alkali oder Erdalkali weder anwesend sein noch sich bilden. Es stören also gewisse Salze schwacher Säuren, welche durch schnelle oder langsame Hydrolyse freies Alkali oder Erdalkali liefern können, zum Beispiel die neutralen Alkali- oder Erdalkalikarbonate, die löslichen Silikate, Borate, Phosphate und andere Alkalisalze organischer oder schwacher anorganischer Säuren;

[1]) Ann. Chim. Phys. 4. Serie, S. 202 (1869).
[2]) Barral: „Précis d'Analyse chimique qualitative" S. 256 (1904).
[3]) „Traité d'Analyse des substances minérales" (1904), Bd. 2, S. 415.

Ammoniak und seine Salze hindern weniger. Die rein blaue Färbung kann man nach einer der folgenden Vorschriften erhalten. Man füge zu einer konzentrierten alkoholischen Sulfidlösung ein wenig Nitroprussiat, und zwar weniger, als dem Sulfid entspricht. Bisweilen ist die Färbung zuerst maulbeerfarben, geht aber, wenn man richtig gearbeitet hat, sehr bald in Blau über. Ob man ein neutrales Sulfid oder ein Sulfhydrat anwendet, ist unwesentlich, wenngleich man mit dem letztgenannten, weil es für die Abwesenheit freien Alkalis besser Gewähr leistet, leichter das reine Blau erhält. — Auch erhält man die blaue Färbung, wenn man wie im vorstehenden Falle operiert, jedoch anstatt des Alkohols Glyzerin nimmt; bei diesem Lösungsmittel zeigen die neutralen Sulfide und die Sulfhydrate ebenfalls keinen Unterschied.

Um reines Blau in wässriger Lösung zu erhalten, muss man nicht nur von Sulfhydraten ausgehen, sondern ausserdem muss noch ein Überschuss von Schwefelwasserstoff, und zwar ein um so grösserer Überschuss, je verdünnter die Lösung ist, vorhanden sein. Wenn man also die Lösung des Sulfids oder Sulfhydrats mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnt und eine, auch hier unzureichende Menge von Nitroprussiat hinzugibt und umschüttelt, so tritt eine rein blaue Färbung auf, welche man am besten in einer Porzellanschale oder auf weissem Hintergrunde erkennt. In allen diesen Fällen ist es gleichgültig, welches Sulfid man nimmt, aber man erhält — das ist eine sichere Regel — die Blaufärbung mit Ammoniumsulfid stets sehr viel leichter, so dass sogar, wenn man zu einer konzentrierten neutralen oder auch etwas ammoniakalischen farblosen oder fast farblosen Schwefelammoniumlösung ein wenig festen Nitroprussiates fügt, ein Blau, ähnlich dem Berliner Blau, auftritt. Mit den andern Sulfiden erhält man in dem Falle kein vollkommenes Blau, man kann es aber in verdünnter Lösung auch bekommen, wenn man die Schwefelwasserstoffsäure durch Natriumbikarbonat in beträchtlichem Überschuss oder noch besser durch kohlensäurehaltiges Wasser, jedoch ohne allzu grossen Überschuss — dieser würde nämlich die Färbung überhaupt verhindern — ersetzt.

Die angeführten Mittel haben alle den Zweck, das Auftreten freien Alkalis unmöglich zu machen, und die Resultate zeigen, dass der unter diesen Umständen gebildete Körper immer blau ist, mag das Sulfid neutral oder sauer sein.

2. **Die blaue Substanz ist eine Molekularverbindung, ein Additionsprodukt des Sulfids an das lösliche oder unlösliche Nitroprussiat.**

Gestützt auf die Angaben Playfair's vermutete schon Gerhardt, dass die von jenem entdeckte blaue Substanz eine einfache Molekularverbindung darstelle. Da nun alle Nitroprussiate blaue Verbindungen geben können, deren Eigenschaften denen des Alkalinitroprussiates gleichen, so glaube ich allen blauen Substanzen der ganzen Reihe dieselbe Konstitution zuschreiben zu müssen. Die Existenz nicht nur einer einzigen, sondern einer ganzen Reihe blauer Verbindungen von analoger Konstitution scheint auch Ostwald[1]) anzunehmen. »Das Schwefel-Ion«, sagt er, »wie es in den Lösungen von Alkalisulfiden existiert, gibt auf Zusatz von Nitroprussiden eine schön violette Farbe zu erkennen, die wahrscheinlich von der Bildung eines neuen Anions bedingt ist. Dieses ist schon in der alkalischen Lösung wenig beständig, in saurer zerfällt es augenblicklich«. Abgesehen davon, ob die Nitroprussiate wirklich das Schwefel-Ion charakterisieren, glaube ich, dass die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines neuen Anions weniger bewiesen ist als die Annahme einer Additionsverbindung. Die direkte Entstehung, die geringe Beständigkeit, das Verhalten gegen Säuren und Alkalien, ferner gegen Metallsalzlösungen, welches nicht zur Bildung der entsprechenden Derivate führt, machen wahrscheinlich, dass hier ein nicht ionisierbares Additionsprodukt vorliegt, ähnlich der roten Molekularverbindung, welche bei der Einwirkung von neutralen Sulfiten auf Nitroprussiate entsteht und ebenfalls nur bei Anwesenheit eines Überschusses der in Ionen zerfallenden Komponenten beständig ist. Entfernt man durch ein geeignetes Mittel die zuletzt erwähnten Ionen aus der Lösung, so wird eine weitere Menge ionisiert; schliesslich ist der Rest nicht mehr imstande das Gleichgewicht der blauen Verbindung aufrecht zu erhalten, und diese zerfällt mehr und mehr in ihre jetzt für sich ionisierbaren Komponenten, mit den für diese, beziehungsweise ihre Ionen, charakteristischen Eigenschaften, das heisst, sie verhält sich so, wie wenn sie nur eine Mischung ihrer beiden Komponenten darstellte.

In Übereinstimmung mit dieser Hypothese wird die blaue Substanz durch Säuren zersetzt, denn diese zerstören entweder den Überschuss

[1]) Wissenschaftl. Grundlagen der analytischen Chemie. 3. Aufl., S. 183.

des Sulfids oder den des Nitroprussiats. Die Schwefelwasserstoff- und die Nitroprussiatsäure werden in Freiheit gesetzt, denn bei Hinzufügung von Alkali kann sich die blaue Substanz, da ihre Bestandteile noch in der Lösung vorhanden sind, wenigstens teilweise regenerieren. War in der blauen Verbindung ein unlösliches und durch Säuren nicht zersetzliches Nitroprussiat vorhanden, so bleibt, wenn man nach dem Ansäuren rasch filtriert, das Nitroprussiat auf dem Filter.

Alkalien werden die blaue Substanz, so lange ein Überschuss von Sulfid vorhanden ist, nicht verändern. Liegt ein Überschuss von Nitroprussiat vor, so wird es mit dem Alkali das entsprechende quaternäre Produkt bilden, die blaue Substanz wird allmählich so weit zerfallen, bis der entstehende Überschuss des Sulfids den Rest hinreichend stabil macht. Im ersten Falle verändert die Hinzufügung von Alkalien die blaue Substanz überhaupt nicht, im zweiten Falle nur partiell. Auf die Veränderung der Farbe infolge von Nebenreaktionen und so weiter werde ich späterhin eingehen. Wäre die blaue Verbindung ionisierbar, so müssten bei Hinzugabe von Metallsalzen die entsprechenden Derivate entstehen, denn sie existieren tatsächlich, aber, wie man an folgenden Beispielen sieht, fällt ein darauf hinzielender Versuch negativ aus. Bringt man zu einer sehr verdünnten Natriumsulfidlösung Schwefelwasserstoff in der richtigen Menge und darauf Natriumnitroprussiat, so erscheint die blaue Farbe. Gibt man dann Bleiazetat hinzu und schüttelt um, so ist das gefällte Bleisulfid vollständig frei von Nitroprussiat. (Das Bleinitroprussiat ist nämlich löslich.) Das Filtrat ist farblos. Setzt man Natriumsulfat hinzu, um den Überschuss des Bleis zu fällen und filtriert abermals, so erhält man eine Flüssigkeit, welche mit Kalilauge gelb und bei Hinzufügung einer verdünnten Sulfidlösung purpurfarbig wird; trotz einiger schwarzer Flocken von Bleisulfid ist die Reaktion gut sichtbar. Die Lösung der blauen Verbindung hat sich also wie eine Mischung von Nitroprussiat und Alkalisulfid verhalten. Hier könnte man einwerfen, dass die für die blaue Färbung notwendig vorhandene freie Schwefelwasserstoffsäure einen Teil des Bleis fällt, dadurch die Essigsäure in Freiheit setzt, und diese dann den farbigen Komplex zerstört. Dieser Einwand ist berechtigt, und darum habe ich die blaue Substanz hergestellt, indem ich die Schwefelwasserstoffsäure durch einen Überschuss von Natriumbikarbonat ersetzte. Gab ich dann Bleilösung hinzu, so fielen Blei-Sulfid und -Karbonat aus, und nach dem Filtrieren hatte ich eine farblose, nur durch ein wenig Kohlensäure sauer

reagierende Lösung, welche mit Kalilauge gelb und mit einem Sulfid purpurfarbig wurde. Sie enthielt also Nitroprussiat. In diesem Falle kann man die Zerstörung des angeblichen Anions der sauren Reaktion nicht zuschreiben, denn die Kohlensäure verhindert die Färbung der Sulfide durch Nitroprussiat nur, wenn die Sulfidmenge sehr gering und ein grosser Überschuss an Kohlensäure vorhanden ist.

Das Silbernitroprussiat ist ganz unlöslich. Ersetzt man also in den beiden vorstehenden Versuchen die Blei- durch eine Silberlösung und filtriert, so erhält man ein farbloses Filtrat, in dem weder durch Kalilauge noch durch ein lösliches Sulfid Nitroprussiat nachgewiesen wird. Der gewaschene Niederschlag enthält Silbersulfid. Wird er mit einer Lösung von Chlornatrium digeriert, so geben sowohl Kalilauge wie Sulfid im Filtrat die Nitroprussiat-Reaktion, das heisst der Niederschlag enthielt ausser dem durch Natriumchlorid nicht veränderlichen Schwefelsilber auch Silbernitroprussiat, welches sich mit Kochsalz in Chlorsilber, das auf dem Filter bleibt, und Natriumnitroprussiat, welches ins Filtrat übergeht und dort nachgewiesen wird, umsetzt. Diese Tatsachen stehen mit der Annahme, dass die blaue Substanz nicht ionisierbar, sondern eine Molekularverbindung sei, in bester Übereinstimmung.

3. Lässt man ein lösliches Nitroprussiat im Überschuss auf ein ebenfalls lösliches Sulfid bei Gegenwart einer hinreichenden Menge freien Alkalis wirken, so tritt eine rote Färbung auf. Die reine Rotfärbung ist in der Praxis eben so selten wie die reine Blaufärbung. Man kann sie auf verschiedene Weise erhalten. Am besten fügt man Natron- oder Kalilauge zu einer Lösung von Nitroprussiat bis zur Gelbfärbung und deutlich alkalischen Reaktion und gibt dann sofort von dem Sulfid eine im Verhältnis zum Nitroprussiat kleine Menge hinzu. Ist die Menge des Alkalis sehr gross, so ist die Farbe orangegelb und geht auch wohl mehr oder weniger schnell in reines Gelb über. In beiden Fällen aber tritt, wenn man vor Hinzufügung des Sulfids die Hauptmenge des Alkalis neutralisiert, die Farbe auf, ist aber gewöhnlich nicht rein rot. An diesen Umstand muss man denken, wenn man die Nitroprussiate in alkalischer Lösung nachweisen will. Ein anderer Weg, um die Rotfärbung zu erhalten, besteht darin, dass man die Lösung des Sulfids stark alkalisch macht und dann mit einem Überschuss von Nitroprussiat versetzt. Ist indes die Menge des Alkalis allzu gross, so sinkt die Intensität der Färbung, ja bisweilen bleibt die Reaktion ganz aus, eine Tatsache, die für den

Nachweis sehr geringer Sulfidmengen in sehr konzentrierten Laugen von Bedeutung ist. Fügt man schliesslich zu einer Sulfidlösung Nitroprussiat im Überschuss hinzu, so zeigt sich im Allgemeinen eine Purpurfärbung. Bringt man dann mehr und mehr Alkali hinzu, so kann man schliesslich auch zur Rotfärbung gelangen.

Das Auftreten der blauen und roten Farbe, ferner die Tatsache, dass die violetten und purpurnen Töne im allgemeinen Mischungen von Blau und Rot sind, lassen darauf schliessen, dass die Farben, welche sich gewöhnlich bei der Nitroprussiatreaktion zeigen, das Resultat der gleichzeitigen Bildung der blauen und roten Substanz in wechselndem, von der mehr oder minder starken Alkalinität der Lösung abhängigen Mengenverhältnisse ist. Diese Meinung habe ich vor längerer Zeit in einem Vortrage auch vertreten. Da ich aber den roten Körper noch nicht hatte isolieren können, so schrieb ich ihm in Anbetracht der bemerkenswerten Analogie in der Einwirkung der Sulfide und der Sulfite auf die Nitroprussiate hypothetisch eine Zusammensetzung zu, ähnlich derjenigen der gelben Substanz, welche die neutralen Sulfite mit Nitroprussiat in alkalischer Lösung erzeugen. Der rote Körper, den die neutralen Sulfite bilden, hat wahrscheinlich die Formel $FeCy_5NONa_2 . SO_3R_2 + xH_2O$. Die in alkalischer Lösung entstehende gelbe Substanz hat nach Hofmann die Formel $FeCy_5Na_3 . SO_3R_2 + 9H_2O$. Da nun der durch Einwirkung der Sulfide entstehende blaue Körper wahrscheinlich die Formel $FeCy_5NONa_2 . SR_2 + xH_2O$ hat, so glaubte ich, dass die rote Färbung, welche man in alkalischer Lösung erhält, einem Körper von der Zusammensetzung $FeCy_5Na_3 . SR_2 + xH_2O$ entsprechen müsse, und dass man von der roten zur blauen Substanz und umgekehrt in derselben Weise wie bei den Sulfiten von der gelben zur roten Substanz gelangt. Die entsprechenden Gleichungen wären:

Bei den Sulfiden

$$\underset{\text{Blaue Substanz}}{FeCy_5NONa_2 . SR_2} + 2NaOH = \underset{\text{Rote Substanz}}{FeCy_5Na_3 . SR_2} + NO_2Na + H_2O.$$

$$\underset{\text{Rote Substanz}}{FeCy_5Na_3 . SR_2} + NO_2Na + 2H.Cl = \underset{\text{Blaue Substanz}}{FeCy_5NONa_2 . SR_2} + 2NaCl + H_2O.$$

Bei den Sulfiten

$$\underset{\text{Rote Substanz}}{FeCy_5NONa_2 . SO_3R_2} + 2NaOH = \underset{\text{Gelbe Substanz}}{FeCy_5Na_3 . SO_3R_2} + NO_2Na + H_2O.$$

$$\underset{\text{Gelbe Substanz}}{FeCy_5Na_3 . SO_3R_2} + NO_2Na + 2H.Cl = \underset{\text{Rote Substanz}}{FeCy_5NONa_2 . SO_3R_2} + 2NaCl + H_2O$$

Neuere Untersuchungen haben mir indes gezeigt, dass, wenn auch die zweite der beiden sich auf die Sulfide beziehenden Gleichungen, wenigstens wie es scheint, exakt ist — denn bei der Neutralisation geht das Rot in Blau über —, doch die erste Gleichung unsicher ist, denn man kann unter Umständen die blaue Lösung alkalisch machen, ohne dass sich ihre Farbe verändert. Daraus und aus andern Beobachtungen habe ich geschlossen, dass jene Hypothese irrig ist, habe jedoch eine andere, welche sich auf eine grosse Zahl von Tatsachen stützt und die Modifikationen der blauen Färbung und ihre Ursachen vollständig zu erklären vermag, formulieren können.

4. Die rotgelben, roten, purpurnen und violetten Farben in ihren zahlreichen Abstufungen, welche bei Einwirkung eines löslichen Sulfids auf ein lösliches Nitroprussiat entstehen können, sind das Resultat eines rein physikalischen Phänomens: es bilden sich nämlich gleichzeitig zwei Substanzen, eine blaue, die das einzige Reaktionsprodukt zwischen Sulfid und Nitroprussiat darstellt, und eine gelbe, die durch Einwirkung eines Alkalis oder Erdalkalis auf das normale Nitroprussiat entsteht (gewöhnlich ein quaternäres Nitroprussiat).

Zahlreiche Tatsachen bestätigen diese Auffassung. Stellt man in einem Reagensglase nach einer der obenstehenden Vorschriften eine möglichst rein blaue Lösung, und zwar bei solcher Verdünnung her, dass sie hinreichend durchsichtig ist, bringt man dann in ein zweites Reagensglas eine so alkalische Nitroprussiatlösung, dass sie intensiv gelb gefärbt ist, und legt man nun die beiden Reagensgläser über einander, so tritt an der Kreuzungsstelle eine rote oder doch eine deutlich zum Rot neigende Färbung auf. Der Grad der Rotfärbung hängt von der Intensität der beiden Farben ab. Verwendet man an Stelle der alkalischen Nitroprussiatlösung eine andere gelb gefärbte Lösung, z. B. konzentriertes Kaliumchromat oder verdünntes Helianthin, so beobachtet man ebenfalls das Auftreten des Rot.

Reiner wird das Rot, wenn man die beiden gefärbten Lösungen mischt. Man stelle sich eine verdünnte, farblose Sulfidlösung her und verteile sie in zwei Reagensgläser, gebe zu der einen einen oder zwei Tropfen Helianthin, bis die Flüssigkeit deutlich gelb wird, und darauf in beide Gläser einen oder zwei Tropfen Nitroprussiat. In dem ersten Glase, welches nur die farblose Sulfidlösung enthielt, zeigt sich Purpur-

färbung, in dem andern intensives Rot. Dieselbe Wirkung erzielt man bei Benutzung einer konzentrierten Chromatlösung.

Die Untersuchung der Absorptionsspektren zeigt ebenfalls, dass die gewöhnlich auftretenden Färbungen durch Mischung von Blau und Gelb entstehen. Das ausgesprochenste Blau, welches man durch die Reaktion zwischen Sulfiden und Nitroprussiaten erhalten kann, ist nicht eine einfache, sondern eine Mischfarbe. Sein Spektrum enthält einen guten Teil aus dem Rot und einen kleinen Teil des benachbarten Orangerot: der Rest der letzterwähnten Farbe, das ganze Gelb und ein grosser Teil des Grün fehlt. Vorhanden ist alles Blau und ein Teil des Indigo. Da in diesem Spektrum die blauen Strahlen vorwiegen, und da das Rot dem Grün, das Orangerot dem Blau komplementär ist, so fängt die Retina nur das Indigo und die nicht kompensierten blauen Strahlen auf, das heisst die Lösung erscheint blau.

Andrerseits gibt die gelbe Lösung des quaternären Salzes ein kontinuierliches Spektrum von der Mitte des Rot bis zum Beginn des Blau. Da ein Teil der roten den grünen und ein Teil der orangeroten den wenigen blauen Strahlen komplementär ist, so erscheint die Lösung gelb oder, falls sie konzentrierter ist, etwas rötlich.

Vereinigt man die blaue und die gelbe Substanz im richtigen Mengenverhältnis, so werden alle Strahlen mit Ausnahme der roten und einiger grünen kompensiert; die nicht kompensierten grünen ergeben mit einem kleinen Teil der roten Weiss und die Netzhaut sieht Rot. Die Mischung der gelben und blauen Lösung ergibt also nicht, wie sonst meist, Grün, sondern Rot. Dies ist auch das Ergebnis der Praxis, denn die Mischlösung ist rot und ihr Spektrum besteht, wenn die Lösung ein wenig konzentriert ist, nur aus roten und einigen orangeroten Strahlen. Verdünnt man, so treten von den andern Strahlen zuerst die grünen auf. Daraus folgt, dass, wenn man das Mengenverhältnis der beiden Farben nur ein wenig modifiziert, auch die Mischfarbe variiert: ist nur wenig von der gelben Lösung vorhanden, so wird durch Rot verstärktes Blau, d. i. Violett oder Purpur, auftreten. Folglich sind die bei der Einwirkung des Natrium- oder Kaliumnitroprussiats auf die Sulfide gewöhnlich beobachteten Farben das Ergebnis der gleichzeitigen Anwesenheit der blauen und gelben Substanz; ihr wechselndes Mengenverhältnis erzeugt die zwischen Blau und Rot schwankenden Zwischenfarben.

Aus dem Gesagten folgt, dass, wenn auch die Anwesenheit des quaternären Salzes die gewöhnliche Ursache der Purpur- oder Rotfärbung

ist, doch irgend eine ähnliche gelbe oder rote Substanz dieselbe Wirkung haben wird, ein Fall, welcher ziemlich häufig eintritt. So ist schon das Reagens selbst (das Nitroprussiat) rot und kann, wenn es auch noch so verdünnt ist, im Überschuss angewendet, die blaue Farbe ein wenig, wenn die Lösung des Sulfids sehr verdünnt ist, sogar beträchtlich modifizieren. Auch ein Überschuss des Polysulfids, besonders eines Ammoniumpolysulfids, wird die Tönung des Blau wesentlich ändern. Schliesslich muss man sich gegenwärtig halten, dass sehr kleine Mengen einer roten Substanz, die für sich allein kaum sichtbar sind, hinreichen können um, gemischt mit Blau, dieses in Purpur oder Violett zu verwandeln.

Ausser den vorstehenden Experimenten und Gründen rein physikalischen Charakters beweisen auch andere Tatsachen unsere Hypothese. Als Leitprinzip kann man den Satz aufstellen, dass bei Abwesenheit jedes fremden Färbemittels Purpur und Rot nur dann auftritt, wenn sich in der Lösung neben der blauen Substanz durch Einwirkung von freiem Alkali auf das Reagens ein quaternäres Nitroprussiat oder analoge, ebenfalls gelb gefärbte Verbindungen bilden können, und zwar wird die Farbe der Lösung, je geringer die Menge der gelben Substanz ist, um so mehr zum Violett oder Blau, im entgegengesetzten Falle zum Rot hinneigen.

Bereitet man eine verdünnte Sulfidlösung, fügt einen grossen Überschuss von Natriumbikarbonat und nur so viel einer verdünnten Nitroprussiatlösung hinzu, dass das Sulfid sicher im Überschuss vorhanden ist, so erscheint eine blaue oder fast blaue Farbe. Teilt man dann die Flüssigkeit in zwei gleiche Teile und gibt zu dem einen eine verdünnte Nitroprussiatlösung bis zum Überschuss und zu dem andern Wasser, bis beide Volumina gleich sind, so bleiben, wenn man richtig gearbeitet hat, beide Lösungen blau oder höchstens wird die an Nitroprussiat reichere, falls man einen zu grossen Überschuss angewendet hat, violett. Versetzt man schliesslich beide Lösungen mit Kalilauge, so beobachtet man an der Lösung, in der Sulfid im Überschuss vorhanden ist, keine Veränderung, während die andere, welche einen Überschuss an Nitroprussiat enthält, bald purpurfarben, vielleicht sogar rein rot wird [1]), weil hier Gelegenheit zur Bildung des quaternären Salzes gegeben ist.

[1]) Von der Kalilauge muss ein grosser Überschuss hinzugegeben werden, weil das saure Karbonat neutralisiert werden muss.

Umgekehrt geht die mit oder ohne Überschuss von Nitroprussiat erhaltene rote oder purpurne Färbung in Violett oder sogar in Blau über, wenn man die Lösung vorsichtig ansäuert. Diese Tatsache erklärt sich durch das Verschwinden des gelben quaternären Salzes, welches schon durch schwache Säuren, wie die Kohlensäure in ihren beiden Stufen, zersetzt wird, und mit dem Verschwinden der gelben Substanz tritt die blaue mit ihrer eignen Farbe hervor. Es genügt schon zu einer roten oder purpurnen Lösung eine genügende Menge kohlensäurehaltigen Wassers oder sauren Karbonats zu setzen, damit das Violett in Blau umschlägt.

Lässt man schliesslich eine mit Alkali versetzte, verdünnte Nitroprussiatlösung genügend lange stehen, damit die Umwandlung des Nitroprussiats in quaternäres Salz vollständig sei, und fügt man dann viel oder wenig Sulfidlösung hinzu, so bildet sich der blaue Körper nicht, und es findet kein Farbenwechsel statt. Versetzt man dann mit einigen Tropfen Nitroprussiatlösung, so tritt sofort die rote Farbe auf, weil sich das neu hinzugefügte Nitroprussiat wenigstens teilweise mit dem Sulfid zur Bildung der blauen Substanz vereinigt hat.

Aus vorstehenden Darlegungen könnte man schliessen, dass die neutralen oder sauren Sulfide, die nicht mit Alkali oder dem Alkalisalz einer schwachen Säure behandelt worden sind, eine rein blaue Farbe ergeben müssten, da die Bedingungen für die Bildung des quaternären Salzes fehlen. Das Experiment zeigt, dass dem nicht so ist, aber der Widerspruch ist nur scheinbar und erklärt sich durch die schon von Béchamp und andern Autoren nachgewiesene Hydrolyse der Sulfide zur Genüge. So enthält eine wässrige Lösung neutralen Sulfids oder Sulfhydrats, wenn sie nicht unter besonderen Bedingungen dargestellt ist, als Produkt der Hydrolyse stets freies Alkali. Da sich nun gerade einer der vielen von Béchamp für die hydrolytische Spaltung angeführten Beweise auf die Veränderung der Farbe mit wachsender Verdünnung der Sulfidlösung bezieht (eine Veränderung die derjenigen der Sulfhydrate bei hinreichender Verdünnung analog ist), und er den Mechanismus des Phänomens nicht kannte, so kam er zu irrtümlichen Schlüssen. Er neigt nämlich zu der Annahme, dass die Rotpurpurfärbung den noch nicht zersetzten Sulfiden und die Violettfärbung den schon vorhandenen oder durch hydrolytische Spaltung gebildeten Sulfhydraten eigentümlich sei, und dass folglich die Hydrolyse erst anfinge, wenn die Rotpurpurfarbe nicht mehr augenblicklich auftrete.

Ausserdem scheint Béchamp die Bildung verschiedener sulfurierter Verbindungen, je nachdem ein Sulfid oder Sulfhydrat mit dem Nitroprussiat reagiert, anzunehmen.

Aus meinen Untersuchungen ergibt sich, dass der Umstand, ob ein Sulfid oder Sulfhydrat vorliegt, unmittelbar keinen Einfluss auf die Färbung hat, denn beide bilden eine einzige blaue Substanz; die im Sulfhydrat enthaltene Säure greift direkt in den Prozess nicht ein. Wenn ein Sulfid auch ohne Hinzufügung von Alkali Purpurfärbung liefert, so liegt die Ursache in dem andern Produkt der Hydrolyse, welches Béchamp nicht berücksichtigte, nämlich dem gebildeten Alkali. Die Lösung eines neutralen Sulfids verhält sich ebenso wie eine Mischung von Sulfid oder Sulfhydrat und freiem Alkali; es sind also, wenn man Nitroprussiat hinzufügt, gleichzeitig die Bedingungen für die Entstehung der gelben wie der blauen Substanz gegeben. Die Lösung wird sich also purpurn färben, und da diese Farbe auch schon in konzentrierter Lösung auftritt, so müssen wir schliessen, dass die Hydrolyse bereits viel früher beginnt, als Béchamp vermutete. Wenn das Sulfhydrat bei gleicher Verdünnung eine mehr zum Blau hinneigende Farbe erzeugt, so ist die Ursache dafür darin zu suchen, dass der freie Schwefelwasserstoff die Hydrolyse und damit die Bildung freien Alkalis hemmt, jedoch kann, da diese nicht ganz zurückgedrängt wird, kein reines Blau auftreten. Will man die hydrolytische Spaltung vollständig verhindern, so wird man einen Überschuss von Schwefelwasserstoff hinzugeben müssen, und zwar bei grösserer Verdünnung sehr viel mehr, als zur Bildung des Sulfhydrats erforderlich ist.

Da die Hydrolyse der Sulfide mit der Verdünnung zunimmt, so nimmt auch die Menge des freien Alkalis zu und darum musste die Farbe der Lösung mehr in Purpur oder Rot übergehen. Dies will Carnot auch wirklich beobachtet haben, widerspricht aber damit den Resultaten Béchamps, welcher in verdünnten Lösungen immer mehr Blau oder Violett als in konzentrierten Lösungen erhalten hat. Dieser scharfe Gegensatz zwischen den beiden Forschern lässt sich durch die von mir angegebene Ursache der Färbungen nicht nur erklären, sondern beweist sogar ihre Richtigkeit. Das Phänomen ist nämlich viel komplizierter, als ich bisher dargelegt habe, denn es spielen noch viele Faktoren eine Rolle, die je nach den Umständen und schon bei sehr geringen Veränderungen der Arbeitsbedingungen die Wirkung umkehren können. Um das Gesagte zu verstehen, müsste man die Eigenschaften der

neigende Farben liefert: In sehr konzentrierten Lösungen ist die Färbung blau, weil freies Ammoniak kaum vorhanden ist, in sehr verdünnten Lösungen ebenfalls blau, weil das durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Ammoniak gerade wegen der grossen Verdünnung auf das Nitroprussiat sehr wenig oder gar nicht einwirkt. Alles dies setzt voraus, dass die Färbung nicht durch den Überschuss einer der reagierenden Substanzen, besonders des stark gefärbten Ammoniumsulfids modifiziert wird.

Schon vor vielen Jahren bemerkte A. Oppenheim[1]), dass eine Lösung von Natriumnitroprussiat und Schwefelwasserstoff die Sulfidreaktion zeigte, als er nicht Alkalien, sondern gewisse Alkalisalze, zum Beispiel Karbonate, Borate, Silikate, Phosphate und Molybdate hinzufügte; ja er meinte sogar, dass jene Mischung als Reagens oder Indikator für alkalische Reaktion dienen könne. Mehrere Jahre darauf kommt Filhol[2]) auf die Angelegenheit zurück und bemerkt, dass die Reaktion auch bei Zusatz von Bikarbonaten eintritt, und wenig später teilt Béchamp in seiner umfassenden und gewissenhaften Studie mit, dass sich auch die Karbonate der alkalischen Erden in wässriger Suspension und einige neutrale Salze organischer Säuren, wie das Natriumtartrat, das Kalziumazetat und so weiter ebenso verhalten. Béchamp versicherte sich besonders darüber, dass die Salze nicht etwa einen Überschuss von Alkalien einschlössen, sondern dass die Färbung durch vorherige Bildung von Sulfid durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf jene Salze verursacht werde, eine Tatsache, die damals sehr befremdete. Auch haben die genannten Forscher schon darauf hingewiesen, dass das Auftreten der Färbung einen Überschuss der Säure und der Salze voraussetzt. Natürlich ist die Farbe um so intensiver, je mehr das Salz hydrolysiert ist, und ausserdem ist sie fast immer blau oder violettblau, weil der Überschuss des Schwefelwasserstoffs einerseits und andrerseits die sehr geringe Wirkung jener Salze auf die Nitroprussiate die Bildung des quaternären Salzes nicht oder nur in geringem Maſse zulassen. Die neutralen Alkalikarbonate verhalten sich den Nitroprussiaten gegenüber allerdings noch verhältnismäſsig wirksam, so dass, wenn eine grössere Menge von ihnen anwesend ist. die gelbe Färbung nach einiger Zeit deutlich auftritt: gibt man dann ein Sulfid

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Kopp und Will) 1860, S. 236.

[2]) Comptes rendus. **66**, 155 (1868).

hinzu, so erscheint Purpur oder Rot. Verfährt man aber umgekehrt, das heisst, fügt man das Nitroprussiat zu einer Mischung von Sulfid und Karbonat, so ist die Lösung weniger purpurfarbig und noch weniger, wenn man es zu der nicht mit Karbonat versetzten Sulfid-Lösung gibt, ein Umstand, der mit der Beobachtung, dass eine Mischung von Kalilauge und Karbonat auf das Nitroprussiat weniger wirkt als die Lauge allein, in Übereinstimmung steht.

2. Die Anwendung des Nitroprussiats in der Analyse.

Wie ich im Vorstehenden gezeigt habe, ist die blaue Verbindung, welche bei der Einwirkung eines Nitroprussiats auf ein Sulfid entsteht, ein Additionsprodukt, das heisst das Nitroprussiat ist nicht eigentlich ein Reagens auf das Sulfid-Ion, sondern, wie verschiedene, teils schon seit langem bekannte, teils von mir neu aufgefundene Tatsachen beweisen, auf das nicht ionisierte Sulfidmolekül.

Zunächst reagiert das Nitroprussiat in der charakteristischen Weise nur mit den Sulfiden: mit dem freien Schwefelwasserstoff bleibt die Reaktion, obwohl seine Lösung Sulfid-Ion enthält, aus uns unbekannten Gründen aus.

Weiter wäre die in der analytischen Chemie wohlbekannte, wichtige Tatsache zu erwähnen, dass trotz der Empfindlichkeit der Nitroprussiatreaktion gewisse Metallsalzlösungen, welche durch doppelte Umsetzung unlösliche Sulfidniederschläge ergeben (neutrale oder alkalische Bleisalze, ammoniakalische Kadmium-, Brechweinstein- und so weiter Lösungen), als Reagenzien auf das Sulfid-Ion empfindlicher als das Nitroprussiat sind, eine Tatsache, die mit meiner Hypothese in bester Übereinstimmung steht, da eine genügend verdünnte Sulfidlösung zwar das Sulfid-Ion, aber keine nicht ionisierten Sulfidmoleküle enthält.

Da indes die Empfindlichkeit einer analytischen Reaktion nicht nur von der Möglichkeit ihres Eintrittes, sondern auch von der Intensität des zu beobachtenden Phänomens abhängt, so könnte man die grössere Empfindlichkeit der Metallsalze der leichteren Wahrnehmbarkeit der Farbe oder des Niederschlages gegenüber der bei gleicher Sulfidkonzentration von dem Nitroprussiat verursachten Färbung zuschreiben. Dieser Einwand lässt sich kaum bestreiten, andrerseits lässt sich aber auch leicht zeigen, dass manche, infolge ihrer Verdünnung mit dem Nitroprussiat sich nicht färbenden, hingegen durch Metallsalze

fällbare Sulfidlösungen bei Veränderung der Arbeitsbedingungen, aber ohne Erhöhung der Konzentration, doch die bekannte Farbe liefern können.

1. Man füge zu konstanten Mengen von Sulfid ebenfalls konstante Mengen von Nitroprussiat, verdünne aber die Sulfidlösung vor jedem Versuche ein wenig mehr, bis schliesslich jede Färbung ausbleibt. Gibt man andrerseits dieselben Mengen Nitroprussiat und Sulfid in eine kleine Menge Wassers und verdünnt nach Auftreten der Färbung bis zu ihrem Verschwinden, so wird man bemerken, dass die erreichte Verdünnung im zweiten Falle grösser ist als im ersten.

2. Gibt man dieselbe Menge Nitroprussiat wie bei dem vorstehenden Experimente in so viel Wasser, als der Grenze der Empfindlichkeit im ersten Versuche entspricht, und fügt dann dieselbe Sulfidmenge wie vorher, aber in konzentrierterer Lösung hinzu, so wird man eine recht deutliche Färbung erkennen, obwohl die Verdünnung derjenigen gleich ist, welche im ersten Versuche bereits die Grenze der Empfindlichkeit angab, das heisst, kehrt man die analytische Reaktion um, so nimmt, trotzdem die Mengen der reagierenden Substanzen dieselben sind, die Empfindlichkeit zu: die Sulfide sind ein empfindlicheres Reagens auf die Nitroprussiate als diese auf jene.

3. Man bereite eine so verdünnte Sulfidlösung, dass die Hinzufügung des Nitroprussiats in einer der im ersten Teile angegebenen Formel der blauen Substanz entsprechenden Menge keine oder doch nur eine sehr schwache und vergängliche Reaktion hervorruft; wiederholt man dann den Versuch mit einer grösseren Nitroprussiatmenge, so wird man bemerken, dass die Empfindlichkeit der Reaktion mit dem Überschuss des Reagens bis zu einer gewissen Grenze zunimmt, jenseits der Grenze erzeugt auch ein grosser Überschuss keine Färbung mehr.

4. Man stelle wieder eine bis zur Grenze der Empfindlichkeit verdünnte Sulfidlösung her, füge das Nitroprussiat hinzu und gebe zu der farblosen oder fast farblosen Lösung Natriumkarbonat, sofort wird ein ziemlich intensives Purpurblau auftreten. Ebenso ist, wenn man zu zwei gleich konzentrierten Lösungen eines neutralen Sulfids etwas Nitroprussiat gibt, nachdem man die eine vorher mit etwas Natriumkarbonat versetzt hat, die in der karbonathaltigen Lösung entstehende Färbung intensiver und mehr blau.

Die angeführten Tatsachen beweisen, dass man durch Veränderung der Reaktionsbedingungen die Intensität der Färbung steigern kann, und da alle diese Veränderungen entweder die Ionisierung verhindern oder, falls sie schon erfolgt ist, zurückdrängen, so wird man das Nitroprussiat nicht als ein Reagens auf das Sulfid-Ion, sondern auf das nicht ionisierte Molekül und den blauen Körper als eine Molekularverbindung auffassen.

Da die Farbe des Additionsproduktes ziemlich intensiv ist, so muss man im Prinzip nicht als Ergebnis der Analyse, sondern als exakten Ausdruck der Tatsachen annehmen, dass eine Sulfidlösung, welche mit Nitroprussiat versetzt sich nicht färbt, kein Sulfid, sondern nur die auf das Nitroprussiat wenigstens unmittelbar nicht wirksamen Produkte seiner elektrolytischen oder hydrolytischen Spaltung enthält.

Nimmt man die Ionentheorie in voller Strenge an, so kann man behaupten, dass die Nitroprussiate als Reagens auf die Sulfide gerade dann wirken, wenn die vorher erwähnten Metallsalzlösungen versagen. und umgekehrt. Die Nitroprussiate lassen nur die nicht ionisierten Sulfide erkennen; sind diese vollständig ionisiert, so tritt keine Färbung auf, weil die Substanz, auf die das Reagens wirken soll, fehlt, und wenn das Phänomen schliesslich doch eintritt, so zeigt es eine vorhergehende Regenerierung des Sulfidmoleküls an. Umgekehrt lassen die Metallsalze in den Sulfidlösungen nur das Sulfid-Ion erkennen; mit dem nicht ionisierten Sulfid erzeugen sie keine Niederschläge, oder vielmehr geht deren Entstehung eine Ionisierung voraus. Damit die Nitroprussiatreaktion das Maximum ihrer Empfindlichkeit erreiche, muss die Ionisierung auf Null reduziert werden, und damit die Fällung des Sulfid-Ions durch die Metallsalzlösungen vollständig sei, muss die Ionisierung des Sulfids ebenfalls vollständig, das heisst der nicht ionisierte Anteil gleich Null sein. Die praktische Grenze der Empfindlichkeit der Nitroprussiatreaktion hängt in jenem Falle allein von der Wahrnehmbarkeit der entstandenen Färbung, die praktische Vollständigkeit der Fällung des Sulfid-Ions durch Metalle von dem Löslichkeitskoëffizienten und dem Löslichkeitsprodukt des gebildeten Sulfids ab. Würde das Wasser auf das gebildete Sulfid nur ionisierend wirken und die Hinzufügung des Nitroprussiats auf die Ionisierung keinen Einfluss haben, so könnte man die Verdünnung, bei der das Sulfid vollständig ionisiert ist, bestimmen. Tatsächlich aber sind die Verhältnisse viel komplizierter. Da mit dem Reagens Kationen einge-

führt werden, wird ein Teil des Sulfids regeneriert, und darum erscheint die Farbe noch bei grösseren Verdünnungen, als der totalen Ionisierung entspricht, das heisst ein Überschuss des Reagens vermehrt, wie ich bereits bemerkt habe, die Empfindlichkeit der Reaktion. Die Regenerierung findet aber auch ohne Überschuss des Reagens aus demselben Grunde statt, und damit erklärt sich die Erscheinung, dass die Färbung für jedes Sulfid von einer gewissen Verdünnung an nicht mehr momentan auftritt.

Der Beobachtung, dass die Reaktion von einer gewissen Verdünnung an nicht mehr momentan eintritt, schrieb Béchamp grosse Wichtigkeit zu, vielleicht eine grössere, als sie für die analytische Chemie wirklich hat. Nach ihm enthält eine Sulfidlösung, welche mit dem Nitroprussiat nur langsam reagiert, weder Sulfid noch Sulfhydrat, und wenn die Farbe schliesslich doch erscheint, so sei dies der prädisponierenden Verwandtschaft des Nitroprussiats, durch die das Sulfid regeneriert werde, zuzuschreiben. »Man wohnt hier«, so sagt er, »der Entstehung des Sulfids, dessen das Nitroprussiat zur Bildung der gefärbten Verbindung bedarf, bei.« Abgesehen von der von den damaligen Ideen beherrschten Ausdrucksweise Béchamp's, ist seine Schlussfolgerung, durch die er dem Reagens eine vorbereitende Wirkung auf die andere, für die Reaktion erforderliche, aber in der Lösung noch nicht vorhandene Substanz zuschreibt, richtig. Die Ungenauigkeit besteht nach den modernen Ideen nur darin, dass das Nitroprussiat das Sulfid nicht aus seinen hydrolytischen Spaltungsprodukten, sondern aus seinen Ionen regeneriert. Die Einführung von neutralen Alkalikarbonaten erhöht aus demselben Grunde die Empfindlichkeit der Reaktion und zwar noch mehr als die des Nitroprussiats, weil sie noch andere Wirkungen, die dem Nitroprussiat wahrscheinlich fehlen, ausüben. Auch die anderen Alkalisalze, zum Beispiel die Chloride oder Sulfate, werden eine ähnliche Wirkung wie die Karbonate besitzen, das heisst die Sulfide müssen sich leichter in Salzlösungen als in destilliertem Wasser nachweisen lassen. Aber dieses Phänomen tritt weniger hervor, weil die eingeführten Salze bei der grossen Verdünnung der Sulfidlösung kaum einen grösseren Einfluss als ein angemessener Überschuss des Reagens selbst ausüben. Darum ist der experimentelle Nachweis des Einflusses von neutralen Salzen schwierig.

Da die in wässriger Lösung ionisierbaren Verbindungen in alkoholischer oder in Glyzerinlösung kaum gespalten sind, so muss, ent

sprechend unseren Darlegungen, die Empfindlichkeit der Reaktion bei Anwendung von Alkohol oder Glyzerin als Lösungsmittel erhöht werden, indes lassen sich die genannten Lösungsmittel in der Praxis so selten anwenden, dass diese Methode der Reaktionsverschärfung gegenüber den anderen, auf die ich noch zurückkommen werde, ohne Bedeutung sein dürfte.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Das Natriumnitroprussiat ist nicht ein Reagens auf das Sulfid-Ion, sondern auf die nicht ionisierten löslichen Sulfide, und ist darum weniger empfindlich als die Metallsalzlösungen, welche als Reagens auf das Sulfid-Ion dienen.

2. Die Empfindlichkeit des Nitroprussiats als Reagens auf Sulfide nimmt bei Verwendung von Lösungsmitteln, welche die Ionisierung des Sulfids verhindern oder zurückdrängen, ferner mit einem Überschusse des Reagens oder durch Einführung von mehr Ionen (neutralen Salzen, im besonderen Alkalikarbonaten) zu.

Der Bildung der blauen Substanz in wässriger Lösung wirkt nicht nur die Ionisierung des Sulfids, sondern in vielleicht noch höherem Grade seine hydrolytische Spaltung entgegen. Dass die Sulfide in wässriger Lösung hydrolisiert sind, hat schon Béchamp nachgewiesen, und ich selbst habe im ersten Teile dieser Abhandlung gezeigt, dass die Hydrolyse bereits bei viel geringeren Verdünnungen, als der genannte Forscher annahm, beginnt, denn auch konzentrierte Lösungen von Alkalisulfid erzeugen mit dem Nitroprussiat nicht die rein blaue, sondern die purpurne Mischfarbe. Erhöht man die Verdünnung, so erhöht man auch den Betrag der hydrolytischen und der elektrolytischen Spaltung, so dass schon verhältnismäfsig wenig verdünnte Lösungen keine Sulfidmoleküle mehr enthalten, das heisst mit dem Nitroprussiat auch nicht mehr reagieren. Wenn auch die Hauptwirkung des Wassers in der Ionisierung besteht, so wird doch die Empfindlichkeit der analytischen Reaktion in erster Linie durch die Hydrolyse verringert, und zwar nicht nur, weil ihre Produkte mit dem Nitroprussiat nicht reagieren oder wenigstens die blaue Substanz nicht erzeugen können, sondern weil die schwache Ionisierung der Schwefelwasserstoffsäure die Konzentration der Sulfid-Ionen in der Lösung beständig zu vermindern sucht, das heisst, ohne die hydrolytische Spaltung würde die vollständige

Ionisierung des Sulfids grössere Verdünnungen erfordern und dann würde die Empfindlichkeitsgrenze der Nitroprussidreaktion [illegible] hinausgeschoben werden. Diese Forderung wird [illegible] bestätigt, [illegible] praktisch anwendbaren Mittel zur Erhöhung der Empfindlichkeit [illegible], weil sie der Hydrolyse, als weil sie der Ionisation entgegen wirken. Im Überschuss des Reagens [illegible] wie ich bereits im Gegensatz zu Bödtker hingewiesen habe, die Hydrolyse wahrscheinlich nicht. Darum ist die Empfindlichkeit, welche man durch dieses Mittel erhält, annähernd 22-mal geringer als diejenige, welche man durch Zurückdrängung der Hydrolyse und gleichzeitig auch der Ionisierung erzielt. Die angegebene Zahl ist ein ungefähres Datum, aber nicht eine genaue Messung der grössten Verdünnung, bei der das Sulfid nicht nur vollständig ionisiert ist, sondern auch der Überschuss des Reagens nicht mehr hinreicht, um das Molekül zur Bildung der blauen Additionsverbindung zu regenerieren.

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, wird die Empfindlichkeit der Reaktion abnehmen, wenn die Hydrolyse zunimmt, und zunehmen, wenn diese ganz oder teilweise zurückgedrängt wird.

Ersetzt man das Wasser durch Alkohol oder Glyzerin, so wird die Hydrolyse des Sulfids verhindert, und die Empfindlichkeit der Reaktion nimmt zu. Ich habe aber schon weiter oben darauf hingewiesen, dass die Veränderung des Lösungsmittels in den meisten Fällen unpraktisch oder auch unmöglich ist. Ausserdem erschwert, wenn man von festen Körpern ausgeht, die geringe Löslichkeit des Natriumnitroprussiats in Alkohol die Einwirkung des Reagens auf das Sulfid, und wenn man Glyzerin anwendet, so kommen infolge seiner grossen Viskosität die reagierenden Substanzen nur schwer in genügende Berührung. Will man das Wasser überhaupt vermeiden, so dürfte sich am meisten noch eine Mischung gleicher Teile von Glyzerin und absolutem Alkohol empfehlen, welche viel flüssiger als das Glyzerin und ein besseres Lösungsmittel als der Alkohol ist. Ich kann jedoch nicht mit Bestimmtheit sagen, ob das genannte Gemisch für die Praxis wirklich von Nutzen ist, denn ich habe die Frage in dieser Hinsicht experimentell noch nicht genügend studiert.

Erhöhung der Temperatur erhöht gleichzeitig den Grad der Ionisierung und der Hydrolyse, folglich wird unsere Reaktion in der Hitze weniger empfindlich sein als in der Kälte, eine Tatsache, welche schon seit langem bekannt ist. 1868 bemerkte Filhol zu seinem Erstaunen,

dass die Thermalquellen von Ariège, in denen er Schwefel vermutete, mit Nitroprussiat nicht reagieren, nachdem sie aber unter Luftabschluss abgekühlt sind, eine ausgesprochene Färbung liefern. Diesen Temperatureinfluss haben später alle Chemiker, welche heisse Quellen auf Sulfidgehalt untersucht haben, bestätigt, ohne indes die Ursache für dies Verhalten ermitteln zu können. Meine eigenen Untersuchungen haben dasselbe Ergebnis gehabt, ausserdem habe ich noch beobachtet, dass die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Färbung bei nachträglichem Erhitzen der Lösung noch bei Temperaturen bestehen bleibt, bei denen Hinzufügung des Nitroprussiats keine Farberscheinungen hervorgerufen hätte, das heisst, das blaue Produkt ist bei Temperaturerhöhung beständiger als das Sulfid, aus dem es entstanden ist. Aus den angeführten Tatsachen schloss ich, dass ich die Empfindlichkeit der Reaktion durch Temperaturerniedrigung steigern könnte, und stellte darum folgendes Experiment an:

Ich bereitete mir eine so verdünnte Natriumsulfidlösung, dass die Färbung mit dem Nitroprussiat bei gewöhnlicher Temperatur gerade ausblieb, fügte das Reagens hinzu, füllte mit der Lösung zwei Erlenmeyerkölbchen bis zum Rande an und verstopfte sie sorgfältig. Das eine Gefäss behielt die Temperatur der Umgebung (20°), das andere wurde in eine Mischung von Eis und Kochsalz gestellt; die Lösung von 20° blieb vollständig farblos, die andere begann bei 11° sich zu färben. Die Farbe wurde bei weiterem Abkühlen deutlicher und deutlicher und bei 0° intensiv: wenig unter 0° gefror die Flüssigkeit, behielt aber die Farbe. Wurde das Gefäss aus der Kältemischung wieder herausgenommen und zunächst durch die Luft, dann in einem Ofen schwach erwärmt, so wurde die Farbe allmählich immer schwächer, war aber bei 20° und noch etwas höher sichtbar. In jedem Falle wird, wenn die Temperatur ein wenig hoch gewesen ist, durch neues Abkühlen die Farbe nicht regeneriert, sondern die Lösung bleibt schmutziggelb, eine Farbe, die eine Lösung von Sulfid mit Nitroprussiat bei längerem Stehen immer annimmt. Diese Tatsachen beweisen, dass die Erhöhung der Empfindlichkeit durch Temperaturerniedrigung nicht durch eine hydrolytische oder sonstige Dissoziation der blauen Substanz bewirkt wird, denn hat man die Färbung einmal bei niedriger Temperatur erhalten, so bleibt sie noch bei Temperaturen, bei denen sie sich sonst nicht bilden würde, bestehen. Durch die Temperaturerniedrigung wird Hydrolyse und Ionisierung des Sulfids zurückgedrängt, so dass nicht

dissoziiertes Sulfid gebildet wird, das bei gewöhnlicher Temperatur bei derselben Verdünnung nicht beständig wäre. Bei Erhöhung der Temperatur auf 40—50° zerfällt die blaue Substanz wieder, und zwischen Nitroprussiat und Sulfid treten tiefer gehende Umsetzungen ein, aus deren Produkten sich die blaue Substanz beim Abkühlen der Lösung nicht mehr regenerieren kann.

Da die Erhöhung der Empfindlichkeit allein durch Temperaturerniedrigung für die analytische Chemie von grosser Bedeutung ist, und ich diesen für den allgemeinen Nachweis der Sulfide wichtigen Umstand nirgends angegeben gefunden habe, habe ich die Grenze der Empfindlichkeit bei 0° sorgfältig bestimmt, um sie mit derjenigen bei gewöhnlicher Temperatur zu vergleichen und damit festzustellen, ob sich in der Praxis bei Nachweis geringer Sulfidmengen das Arbeiten bei niedriger Temperatur empfiehlt. Ich bestimmte die Empfindlichkeit erstens bei gewöhnlicher Temperatur (20°) und zweitens bei 0° oder, besser gesagt, bei dem Gefrierpunkt der Lösung. Ich verwendete immer konische Kölbchen, welche, um die Einwirkung der Luft zu vermeiden, mit der mit Nitroprussiat versetzten Lösung vollständig angefüllt und fest verschlossen waren. Den Nachweis für die Anwesenheit des Sulfids sah ich als erbracht an, wenn ich, wenn auch erst spät, eine vielleicht sehr schwache und vergängliche, aber doch unverkennbare Färbung bemerkte. Der Inhalt des Gefässes und damit das Volumen der Lösung betrug immer 100 *ccm*, das angewandte Sulfid war das des Natriums. Unter den angeführten Bedingungen habe ich gefunden, dass man bei 20° 0,0024 *g* Schwefelnatrium in 100 *cc* oder 0,024 *g* Schwefelnatrium im Liter und beim Gefrierpunkt der Lösung 0,0014 *g* Schwefelnatrium in 100 *cc* oder 0,014 *g* im Liter nachweisen kann. Die Empfindlichkeit bei 0° ist also nicht ganz doppelt so gross, wie bei 20°. Aber auch so ist sie für analytische Zwecke zu gering, geringer als diejenige anderer Reagenzien. Die angegebene Grenzlösung wird mit einer Bleisalzlösung deutlich braun; schüttelt man sie in einem halb gefüllten, verstopften und auf dem Wasserbade erwärmten Gefäss, so nimmt man beim Öffnen Schwefelwasserstoffgeruch wahr; schliesslich zeigt auch der Geschmack der Lösung die Anwesenheit des Sulfids an.

Will man das Verfahren der Temperaturerniedrigung zum Nachweis der Sulfide in heissen Lösungen, zum Beispiel Thermalquellen, anwenden, so kann man folgendermaſsen verfahren: Man füllt ein gut

gereinigtes 100 *cc*-Kölbchen mit der heissen Lösung und verschliesst es durch einen guten Korken, durch den ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr geht. Durch das Rohr steht das Kölbchen mit einem zweiten, mit derselben heissen Lösung angefüllten Gefässe in Verbindung. Wenn man das erste Gefäss in die Kältemischung stellt, so zieht sich die Flüssigkeit zusammen und saugt aus dem zweiten Gefäss eine entsprechende Menge der Lösung nach, ohne dass Luft zutreten könnte. Wenn die Lösung zu gefrieren beginnt, so öffnet man das Gefäss, fügt Nitroprussiat hinzu, verschliesst schnell wieder, diesmal durch einen gewöhnlichen Stopfen, schüttelt etwas um und stellt das Gefäss wieder in die Kältemischung. Enthält das Wasser Sulfid in einer mindestens der oben angegebenen Empfindlichkeitsgrenze entsprechenden Menge, so tritt die Färbung auf[1]. Erhält man keine Färbung, so kann Sulfid in geringerer Konzentration vorhanden sein.

Ein empfindlicheres Mittel zum direkten spezifischen Nachweis der Sulfide kenne ich nicht. Durch die übrigen Methoden werden Sulfide und freier Schwefelwasserstoff nicht unterschieden und da, wie ich gezeigt habe, die Empfindlichkeit der Nitroprussiatreaktion auch bei 0^0 den praktischen Anforderungen nicht entspricht, so verdient das Reagens, weil es wegen seiner geringen Empfindlichkeit in den schwierigeren Fällen versagt, seinen Ruf nicht.

Wird zu der Sulfidlösung ein Überschuss von Schwefelwasserstoff hinzugegeben, so wird die Hydrolyse durch Massenwirkung zurückgedrängt und ein Teil des Alkalisulfids regeneriert. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird also erhöht. Die Ionisierung des Sulfids wird, da der Schwefelwasserstoff noch weniger als das Sulfid ionisiert ist, kaum modifiziert.

Jedoch ist die Hinzufügung von Schwefelwasserstoff nicht unbedenklich, weil er mit etwa vorhandenen freien Alkali- oder Erdalkalisalzen (Karbonaten, Bikarbonaten, Silikaten und so weiter) Sulfide bilden könnte. Tritt Schwefelwasserstoff von vornherein als Begleiter des Sulfids auf, so nimmt, wie das Experiment mir gezeigt hat, die Empfindlichkeit der Reaktion entgegen den theoretischen Ableitungen nicht nur nicht zu, sondern vielleicht sogar ab. Möglicherweise übt in diesem Falle der Umstand, dass die blaue und nicht die purpurne Färbung auftritt,

---

[1]) Beim Kalziumsulfid ist die Empfindlichkeit etwas grösser, beim Kaliumsulfid etwas geringer.

welche eine grössere Zahl sichtbarer Strahlen aussendet und darum bei gleicher Sulfidmenge intensiver erscheint, auf das Resultat Einfluss aus. Wie dem auch sei, jedenfalls leistet uns bei Anwesenheit von freiem Schwefelwasserstoff, das heisst gerade dann, wenn wir die spezifische Wirkung des Nitroprussiats am nötigsten brauchen, das Reagens die geringsten Dienste, und zwar um so geringere, in je grösserer Menge die genannte Säure vorhanden ist.

Das andere Produkt der hydrolytischen Spaltung eines löslichen Sulfids ist das Alkali- oder Erdalkalihydroxyd. Ein Überschuss der Hydroxyde wird also die Hydrolyse des Sulfids in noch höherem Grade als der freie Schwefelwasserstoff zurückdrängen, und da die genannten Hydroxyde stark basisch wirken, also auch stark ionisiert sind, auch seine Ionisierung vermindern. In Übereinstimmung damit wird eine alkalisch gemachte Sulfidlösung mit dem Nitroprussiat eine stärkere Färbung als ohne Hinzufügung von Alkali geben, und die Farbe wird, weil Purpur am besten sichtbar ist und das quaternäre Salz in Anwesenheit von überschüssigem Alkali beständig ist, nur um so deutlicher hervortreten. Wie die Erfahrung zeigt, findet unter den genannten Umständen eine bedeutende Erhöhung der Empfindlichkeit statt, sodass Sulfidlösungen, die mit dem Nitroprussiat kaum reagieren, bei Hinzufügung einer genügenden Menge von Alkali ganz intensiv gefärbt werden. Die Erhöhung der Empfindlichkeit entspricht der Stärke der hinzugefügten Base. So tritt, wenn man zu einer infolge der grossen Verdünnung farblosen Mischung von Sulfid und Nitroprussiat Ammoniak gibt, eine deutliche Färbung auf, die bei Hinzufügung von Natron- und Kalilauge an Intensität noch beträchtlich zunimmt. Das neutrale Natriumkarbonat erhöht, da es durch Hydrolyse freies Hydroxyd liefert, ähnlich wie das Ammoniak ebenfalls die Empfindlichkeit der Reaktion. Es wirkt schwächer als freie Lauge, aber stärker als ein Überschuss von Nitroprussiat, da es nicht nur die elektrolytische, sondern auch die hydrolytische Spaltung zurückdrängt.

Die Erhöhung der Empfindlichkeit durch freies Alkali habe ich in der oben beschriebenen Weise bestimmt. Wegen der grossen Verdünnung der Lösung muss Alkali bis zur deutlichen, ja fast intensiven alkalischen Reaktion hinzugegeben werden. Die Grenze beträgt bei 20^0 0,0033 *g* Na_2S im Liter, liegt also sehr viel weiter als in nicht alkalischer Lösung.

Da die Schärfe der Reaktion mit der Temperaturerniedrigung wächst, habe ich beide Wirkungen kombiniert und bin so zu einer noch grösseren Empfindlichkeit, nämlich 0,0011 *g* Schwefelnatrium im Liter gekommen, der grössten, die ich mit dem Nitroprussiat überhaupt habe erreichen können, und die bedeutend grösser als die in den Lehrbüchern angegebene ist. Trotzdem aber ist die Empfindlichkeit immer noch fast zehnmal geringer als diejenige der zum Nachweis von Sulfid-Ion benutzten Reagenzien. Darum und ferner, weil man bei Hinzufügung von Alkali die Sulfide vom Schwefelwasserstoff nicht unterscheiden kann, ist diese Methode nur von geringer Bedeutung und lässt sich mit Vorteil nur in bestimmten Fällen anwenden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich:

1. Die Empfindlichkeit der Nitroprussiatreaktion wird durch die hydrolytische Spaltung der Sulfide verringert.
2. Die Mittel, welche die hydrolytische Spaltung der Sulfide zurückdrängen, erhöhen die Schärfe der Reaktion.
3. Lässt man die mit Nitroprussiat, aber nicht mit überschüssigem Alkali versetzte Sulfidlösung gefrieren, so wird die Empfindlichkeit der analytischen Reaktion fast verdoppelt, ist aber trotzdem noch geringer als diejenige der direkten Reagenzien auf das Sulfid-Ion und entspricht den Anforderungen der Praxis nicht.
4. Die Hinzufügung von Alkali erhöht die Empfindlichkeit in hohem Mafse, und zwar sind die fixen Alkalien wirksamer als Ammoniak. Das Natriumkarbonat verhält sich wie ein schwaches Alkali.
5. Das Maximum der Empfindlichkeit erreicht man, wenn man die mit überschüssigem Alkali versetzte Lösung gefrieren lässt; aber auch hier ist die Empfindlichkeit geringer als diejenige der Reagenzien auf das Schwefel-Ion. Da die Hinzufügung von Alkali die Unterscheidung von Sulfiden und Schwefelwasserstoff unmöglich macht, so besitzt die dadurch erzielte Erhöhung der Empfindlichkeit nur relativen Wert.

Ist auch die Empfindlichkeit des Nitroprussiats nicht gross, so darf doch seine Bedeutung als spezifisches Reagens auf Sulfide innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze nicht unterschätzt werden.

Das Nitroprussiat unterscheidet nicht nur lösliche Sulfide von freiem Schwefelwasserstoff, sondern entscheidet auch, ob eine Lösung vollständig ionisiert ist oder ob noch nicht ionisierte Moleküle vorhanden sind.

Eine Lösung, welche Sulfid-Ion enthält. sich aber bei Hinzufügung des Reagens überhaupt nicht färbt, kann freien Schwefelwasserstoff oder auch Sulfid enthalten, aber dieses muss elektrolytisch oder hydrolytisch vollständig dissoziiert sein. Der umgekehrte Schluss ist nicht zwingend, das heisst, nimmt eine Lösung, welche Sulfid-Ion enthält, mit dem Nitroprussiat Blau-, Purpur- oder Rotfärbung an, so braucht sie darum doch nicht undissoziiertes Sulfid zu enthalten, vielmehr ist es, wenn die Färbung wenig intensiv ist, möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass die Hinzufügung des Reagens zunächst die teilweise Regenerierung der nicht dissoziierten Verbindung bewirkt hat. Bei einer Analyse aber können wir die Anwesenheit des Sulfids nicht in Abrede stellen, wenn auch infolge der hydrolytischen und elektrolytischen Spaltung nur seine Zersetzungsprodukte vorhanden sind. Für den Analytiker enthält die Lösung einer ionisierten oder hydrolysierten Substanz diese Substanz selbst, denn die zum Nachweis benutzten Reagenzien wirken in der Mehrzahl der Fälle überhaupt nur auf die Ionen.

Das Nitroprussiat ist, wie wir gesehen haben, ausschliesslich ein Reagens auf nicht ionisierte Sulfide, jedoch liegt kein ernstlicher Grund vor, diese Reaktion von der allgemeinen Regel auszunehmen. In der Praxis wird man also die Anwesenheit von Sulfid in einer Lösung als erwiesen ansehen, wenn das Nitroprussiat überhaupt die charakteristischen Färbungen hervorruft, mögen sie nun stark oder schwach sein, sofort oder erst nach einiger Zeit auftreten.

In einigen zweifelhaften Fällen gibt uns die Natur der gleichzeitig mit dem Sulfid-Ion vorhandenen Substanzen die Möglichkeit, die Frage, ob Sulfid, Sulfhydrat oder freier Schwefelwasserstoff vorliegt, bestimmt zu entscheiden. Ist die Lösung ausgesprochen sauer oder ausgesprochen alkalisch, so sind Zweifel nicht möglich, wohl aber, wenn sie schwach sauer, schwach alkalisch oder neutral reagiert. In diesen Fällen können wir uns Folgendes vergegenwärtigen: Enthält eine infolge der Anwesenheit von Salzen schwacher Säuren (zum Beispiel neutralen Karbonaten und Phosphaten, Silikaten, Boraten und so weiter) alkalisch reagierende Lösung das Sulfid-Ion, so enthält sie sicherlich Sulfid, auch wenn das Nitroprussiat keine Färbung hervorruft, und möglicherweise freien

Schwefelwasserstoff oder Sulfhydrat. Ferner liegt Sulfid vor, wenn sich in der Lösung Alkali oder Erdalkali-Bikarbonate finden. In diesem Falle ist aber auch die Anwesenheit von freiem Schwefelwasserstoff oder Sulfhydrat sicher. Auch wird in der Lösung neben Schwefelwasserstoff etwas Sulfid vorhanden sein, wenn man neben dem Bikarbonat eine nicht zu grosse Menge freier Kohlensäure antrifft. Fügt man nämlich zu einer ziemlich verdünnten, mit Nitroprussiat aber noch reagierenden Natriumsulfidlösung einen grossen Überschuss von Natriumbikarbonat, so zeigt das Reagens doch die Anwesenheit des Sulfids an. Die Färbung entsteht auch, wenn man ausserdem einen nicht zu grossen Überschuss von Kohlensäure in die Lösung einleitet, ferner, wenn man zu einer Lösung von Schwefelwasserstoff Bikarbonat und dann Nitroprussiat hinzufügt, und endlich, wenn man zu einer Lösung, welche gleichzeitig freien Schwefelwasserstoff und freie Kohlensäure enthält, Bikarbonat und schliesslich das Reagens gibt. Sicherlich nimmt in allen diesen Fällen die Empfindlichkeit der Reaktion ab, jedoch dürfte auch bei Anwesenheit von freier Kohlensäure der Schwefelwasserstoff das Bikarbonat in gewissem Mafse zersetzen, so dass, auch wenn sich die Lösung mit Nitroprussiat nicht mehr färbt, doch geringe Mengen von Sulfid vorhanden sind. Da wir hier einen Fall von chemischem Gleichgewichte vor uns haben, so ist der Endzustand durch die relative Menge des Schwefelwasserstoffes und der Kohlensäure bedingt, und die Lösung enthält stets etwas freien Schwefelwasserstoff oder Sulfhydrat und freie Kohlensäure oder Bikarbonat. Ebenso aber, wie nur ein sehr grosser Überschuss von Schwefelwasserstoff das Karbonat praktisch vollständig würde zersetzen können, ebenso kann nur eine sehr grosse Menge von freier Kohlensäure die Gesamtmenge des Sulfid-Ions in freien Schwefelwasserstoff überführen. Die Verringerung der Empfindlichkeit ist also nicht dem vollständigen, sondern nur dem partiellen Verschwinden des Sulfids zuzuschreiben, wobei allerdings die Empfindlichkeitsgrenze der Nitroprussiatreaktion überschritten werden mag.

Über die Anwendung des Nitroprussiats zur analytischen Unterscheidung von Sulfiden und Sulfhydraten, wie sie Barral vorschlägt, habe ich nach den Darlegungen des ersten Teiles wenig mehr zu sagen. Nach meiner Überzeugung ist das Reagens für diesen Zweck ganz ungeeignet; ich bin jedenfalls, selbst wenn ich von den Ammoniumsulfidlösungen, welche unter gleichen äusseren Bedingungen mit dem Nitroprussiat stets mehr blaue Färbungen geben, absehe und obwohl ich mir

bei diesen Untersuchungen eine ziemlich umfassende Praxis erworben habe, ausser Stande, mit diesem Reagens ein Sulfid von einem Sulfhydrat zu unterscheiden. Nur in extremen Fällen ist die Unterscheidung möglich, nämlich dann, wenn die Lösung einen grossen Überschuss von freiem Schwefelwasserstoff (oder Bikarbonat oder Kohlensäure) oder eine grosse Menge Alkali enthält, denn im ersten Falle entstehen dann blaue oder fast blaue und im zweiten Falle rote oder fast rote Farben; gerade in diesen Fällen aber kann man das Reagens zur Entscheidung der Frage entbehren. Bei den gewöhnlichen Lösungen genügen bereits kleine Veränderungen im Modus operandi, um die Farbe zu modifizieren oder Zwischenfarben zu erzeugen. Das Ausbleiben des reinen Blau beweist uns die Anwesenheit freien Alkalis; da dies aber bereits durch Hydrolyse entsteht, so darf der Analytiker daraus nicht auf seine Anwesenheit schliessen, obwohl der Schluss chemisch insofern richtig wäre, als Sulfhydrat vorhanden ist. Ausserdem kann das Vorhandensein eines gelben oder roten Farbstoffes auch in geringer Menge die Farbe bereits verändern und zu Irrtümern Veranlassung geben.

Einige Autoren benutzen zur Bestimmung kleiner Mengen von Sulfid oder Schwefelwasserstoff ein auf der Verwendung von Natriumnitroprussiat in alkalischer Lösung beruhendes, kolorimetrisches Verfahren. Da jedoch die Farbenerscheinung ein so kompliziertes Phänomen darstellt, da es ferner schwer ist, die zur Vergleichung der Intensität erforderliche Übereinstimmung der Tönung zu erzielen, so ist dies Verfahren natürlich recht ungenau und empfiehlt sich nur durch seine Kürze. Auch bietet es für sehr kleine Sulfidmengen keinen Vorteil, da die Reaktion auch in alkalischer Lösung nicht empfindlich genug ist. Ebensowenig ist die kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Sulfiden oder freiem Schwefelwasserstoff im Trinkwasser zu billigen. In einem Trinkwasser, welches Sulfid-Ion in so grosser Menge enthält, dass es mit Nitroprussiat nachgewiesen werden kann, braucht die Menge an Sulfid-Ion nicht mehr bestimmt zu werden, denn schon ein geringerer Schwefelgehalt macht es ungeniessbar.

Ausser den weiter oben abgeleiteten Schlüssen ergeben sich also folgende Resultate:

1. Eine Lösung, welche Sulfid-Ion enthält und sich bei Zusatz von Natriumnitroprussiat viel oder wenig, sofort oder nach einiger Zeit färbt, enthält, von analytischem Standpunkt aus, Sulfid.

2. Ist die Färbung sehr schwach und tritt sie erst spät ein, so ist das in der Lösung enthaltene Sulfid wahrscheinlich vollständig hydrolytisch gespalten oder ionisiert.
3. Bleibt die Färbung einer Sulfid-Ion enthaltenden Lösung bei Zusatz von Nitroprussiat aus, so darf man daraus nicht schliessen, dass sie überhaupt kein Sulfid enthalte, sondern nur, dass die ziemlich enge Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion bereits überschritten sei. In diesem Falle kann uns die Anwesenheit anderer Substanzen Auskunft geben.
4. Zur Unterscheidung von Sulfid und Sulfhydrat kann das Nitroprussiat nicht dienen.
5. Die kolorimetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffes oder der Sulfide mit Hilfe des Nitroprussiats führt zu Fehlern, weil die Schwierigkeit, vergleichbare Färbungen zu erhalten, zu gross und die Empfindlichkeit des Reagens zu gering ist.

Laboratorio de análisis química general de la Facultad de Ciencias de Madrid.

Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse.

Von

Emil Petersen.

Gegen die von mir[1] vorgeschlagene Bezeichnungs- und Berechnungsweise in der Mafsanalyse sind von G. Bruhns[2]) einige Einwände erhoben worden, von welchen ich zwei hervorheben will. Der eine lautet an einer Stelle (er kommt dreimal verschieden ausgedrückt vor):

»Gegenüber der bisherigen . . . . . . Berechnungsmethode haben jedoch die Petersen'schen Formeln den Nachteil, dass sie mit Begriffen arbeiten, die zu dem altgewohnten Begriffe des »Prozentgehaltes« . . . . . . im umgekehrten Verhältnis stehen.«

Selbstverständlich! Dem grösseren Prozentgehalt einer Lösung entspricht ein kleineres Volumen der Lösung, welches ein bestimmtes Gewicht, zum Beispiel ein Grammäquivalent enthält. Aber ist das wirklich als ein Nachteil zu bezeichnen? Ich glaube, man müsse solchen, welche das Verständnis hierfür als eine Schwierigkeit empfinden, den

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 14 (1906).
[2]) Ibid. **45**. 204 (1906).

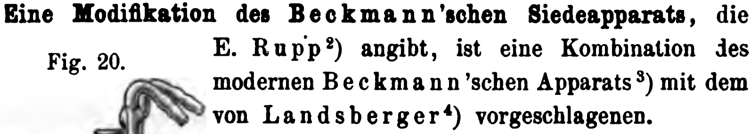
Anlagerung von Schwefelsäure je 2 Moleküle des Bisulfats entstünden, und somit das halbe Molekulargewicht des Sulfats gefunden würde, sprechen die erhaltenen Werte für die Bildung von Pyrosulfat, zum Beispiel $K_2S_2O_7$.

Die molekulare Siedepunktserhöhung der Schwefelsäure wurde zu K = 56,3 gefunden, während sich dieselbe aus der Verdampfungswärme zu K = 58,2 berechnet.

Die Dampfstrommethode für die Bestimmung von Molekulargewichten aus der Siedepunktserhöhung bei höheren Temperaturen hat E. Beckmann[1]) durch Kombination seines Apparates mit dem von Eijkman beschriebenen weiter ausgebildet. Vergleichende Versuche mit einem Apparat für direktes Heizen ergaben die Überlegenheit des letzteren. Die Methode des direkten Heizens ist für niedrig und hoch siedende Mittel in gleicher Weise bequem, gut und mit geringer Substanzmenge ausführbar.

Eine Modifikation des Beckmann'schen Siedeapparats, die E. Rupp[2]) angibt, ist eine Kombination des modernen Beckmann'schen Apparats[3]) mit dem von Landsberger[4]) vorgeschlagenen.

Fig. 20.



Die angegebenen Abänderungen ermöglichen es, die Lösungsmittelmenge sowohl durch Volummessung als auch durch direkte Wägung zu ermitteln.

Die Anordnung des Apparats ist aus der Figur 20 leicht ersichtlich.

Das Siederohr ist in der Rupp'schen Gestaltung nicht mit dem Siedemantel verschmolzen. Mit seitlichem Tubus und einer Schliffmanschette für das Beckmann-Thermometer versehen, ist es in den Siedemantel mittels Schliffs eingesetzt. Es steht mit dem seitlich angebrachten, senkrechten Luftkühler durch eine Lochbohrung, sowie ein an das Schliffstück des Siedemantels angeschmolzenes, seitliches, kurzes Rohr in Verbindung.

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **58**, 137.
[2]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **58**, 693.
[3]) Diese Zeitschrift **42**, 297; **43**, 509.
[4]) Diese Zeitschrift **42**, 298; **44**, 403.

das für ihn neue Ungewöhnte zu früh abgeschreckt worden ist. Hätte er die Sache nicht so schnell aufgegeben, sondern sich in seiner Praxis einige Zeit mit der neuen Bezeichnungs- und Berechnungsweise etwas mehr vertraut gemacht, dann hätte er gewiss eingesehen, dass das kategorische Urteil: »unpraktisch«, das er schon in der Überschrift seines Aufsatzes ausspricht, doch ein bischen übereilt ist.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Molekulargewichtsbestimmungen in siedender, konzentrierter Schwefelsäure hat E. Beckmann[1]) vorgenommen, um die Leistungsfähigkeit seines Apparates für direktes Sieden auch bei höheren Temperaturen zu erproben.

Von den wenigen, in siedender Schwefelsäure beständigen Körpern, bei denen Salzbildung nicht in Frage kommt, wurden Borsäureanhydrid, Arsenigsäureanhydrid, Arsensäureanhydrid, Molybdänsäureanhydrid untersucht, von Salzen die Sulfate des Kaliums und des Natriums.

Die angestellten Versuche zeigen aber nicht nur, dass der Beckmann'sche Siedeapparat auch bei höheren Temperaturen mit Vorteil benutzt werden kann, vielmehr ergeben sie auch Resultate von allgemeinerem Interesse.

Bei dem Borsäureanhydrid sprechen die erhaltenen Werte für die Formel B_4O_6; auch dem Arsenigsäureanhydrid kommt die Formel As_4O_6 zu; beim Molybdänsäureanhydrid muss man die Formel Mo_2O_6 annehmen.

Während man bei Kalium- und Natriumsulfat zu der Annahme neigte, dass aus jedem Molekül K_2SO_4, beziehungsweise Na_2SO_4 durch

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie 58, 129.

Anlagerung von Schwefelsäure je 2 Moleküle des Bisulfats entständen, und somit das halbe Molekulargewicht des Sulfats gefunden würde, sprechen die erhaltenen Werte für die Bildung von Pyrosulfat, zum Beispiel $K_2S_2O_7$.

Die molekulare Siedepunktserhöhung der Schwefelsäure wurde zu K = 56,3 gefunden, während sich dieselbe aus der Verdampfungswärme zu K = 58,2 berechnet.

Die Dampfstrommethode für die Bestimmung von Molekulargewichten aus der Siedepunktserhöhung bei höheren Temperaturen hat E. Beckmann[1]) durch Kombination seines Apparates mit dem von Eijkman beschriebenen weiter ausgebildet. Vergleichende Versuche mit einem Apparat für direktes Heizen ergaben die Überlegenheit des letzteren. Die Methode des direkten Heizens ist für niedrig und hoch siedende Mittel in gleicher Weise bequem, gut und mit geringer Substanzmenge ausführbar.

Eine Modifikation des Beckmann'schen Siedeapparats, die E. Rupp[2]) angibt, ist eine Kombination des modernen Beckmann'schen Apparats[3]) mit dem von Landsberger[4]) vorgeschlagenen.

Fig. 20.



Die angegebenen Abänderungen ermöglichen es, die Lösungsmittelmenge sowohl durch Volummessung als auch durch direkte Wägung zu ermitteln.

Die Anordnung des Apparats ist aus der Figur 20 leicht ersichtlich.

Das Siederohr ist in der Rupp'schen Gestaltung nicht mit dem Siedemantel verschmolzen. Mit seitlichem Tubus und einer Schliffmanschette für das Beckmann-Thermometer versehen, ist es in den Siedemantel mittels Schliffs eingesetzt. Es steht mit dem seitlich angebrachten, senkrechten Luftkühler durch eine Lochbohrung, sowie ein an das Schliffstück des Siedemantels angeschmolzenes, seitliches, kurzes Rohr in Verbindung.

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie **53**, 137.
2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **53**, 693.
3) Diese Zeitschrift **42**, 297; **43**, 509.
4) Diese Zeitschrift **42**, 298; **44**, 403.

Der an seinem Ende konisch geschliffene Innenkühler für Wasser wird durch einen Korkstopfen in den Luftkühler eingefügt. Durch Verschieben des Wasserkühlers kann man die untere Mündung des Luftkühlers öffnen oder verschliessen. Im einen Fall fliesst das kondensierte Lösungsmittel in's Siederohr zurück, im andern Falle gelangt es in den Siedemantel. Eine Rille in der Schliffläche des Siederohrs gestattet es, Kühler und Siedemantel direkt mit einander in Verbindung zu bringen.

Auf die für den Apparat ausgearbeitete Arbeitsvorschrift kann ich hier nicht näher eingehen, da sie nichts wesentlich Neues bietet.

Einige mitgeteilte Beleganalysen zeigen genügende Übereinstimmung mit der Theorie. Der Apparat wird bei Franz Hugershoff in Leipzig angefertigt.

Zur Demonstration fester Lösungen empfiehlt E. Beckmann[1]) das verschiedene Verhalten von Jod zu Paraxylol und Benzol. Aus Lösungen von Jod in Paraxylol friert das reine Lösungsmittel aus, während die Auflösung von Jod in Benzol feste Lösungen liefert.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Von Büchern allgemein analytischen Inhaltes liegen wieder eine Anzahl vor, darunter einige schon in früheren Auflagen oder Jahrgängen besprochene, bei denen wir uns im wesentlichen auf das früher gesagte beziehen können. Hierher gehört vor allem das kurze Lehrbuch der analytischen Chemie von F. P. Treadwell[2]), dessen erster Band, die qualitative Analyse umfassend, nun schon in vierter Auflage erschienen ist. Die rasche Aufeinanderfolge der Auflagen zeigt, dass das Werk in weiten Kreisen Anklang gefunden hat, sie bringt es auf der anderen Seite mit sich, dass dasselbe tiefgreifende Veränderungen nicht erfahren hat, und dass deshalb auch heute das Band **43**, S. 172 dieser Zeitschrift über dasselbe gesagte gilt.

---

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie **58**, 153.

[2]) Leipzig und Wien, Franz Deuticke **1905**.

Im Anschluss hieran wollen wir auf eine von A. Stavenhagen, H. Wöbling und H. Winter verfasste Anleitung zu analytischen Arbeiten[1]) hinweisen, die speziell zum Gebrauch im chemischen Laboratorium der Königl. Bergakademie zu Berlin bestimmt ist und, dem besonderen Zweck angepasst, eine sehr knappe, sich lediglich auf das wesentlichste beschränkende Darstellung der Einzelreaktionen und eine kurze Erklärung zu den Tabellen für qualitative Analyse, sowie eine kurze Einleitung zur quantitativen Analyse und eine Anzahl im einzelnen beschriebener, recht gut ausgewählter Übungsbeispiele für quantitative Analysen mit speziellen Arbeitsvorschriften enthält.

Hinsichtlich des Jahrbuches für das Eisenhüttenwesen von Otto Vogel[2]), dessen 4. Jahrgang vorliegt, müssen wir ebenfalls auf das früher gesagte[3]) verweisen. Die Literaturübersicht über die das Spezialgebiet irgend berührenden Arbeiten ist eine recht vollständige. An einigen anderen Stellen des Buches, so bei der Unterscheidung von Braun- und Steinkohlen, sowie bei der Pyrometrie, finden sich auch etwas ausführlichere analytisch interessante Angaben. Im übrigen referiert das Buch in knapper anschaulicher Weise über alles neue auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens.

Schliesslich können wir uns auch bei einem Buche von Friedrich Goppelsröder — Anregung zum Studium der auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Kapillaranalyse[4]) — auf früher gesagtes beziehen.[5]) Das Werk soll eine zusammengedrängte Veröffentlichung der Ergebnisse der Arbeiten des Verfassers auf diesem Gebiete sein. Es hat infolge dessen den Vorzug der grösseren Knappheit und Übersichtlichkeit und behandelt nach einleitenden Kapiteln über Kapillarität und Kapillaranalyse die Anwendung der letzteren bei Farbstoffen, Alkaloiden, Ölen und Naphta, in der anorganischen Chemie, bei der Prüfung von Nahrungs- und Genussmitteln, in der pharmazeutischen Chemie und schliesslich in der physiologischen Chemie, wovon hier namentlich auch die Verwendung zur Harnuntersuchung hervorgehoben sei.

---

1) Berlin, Verlag von H. W. Müller 1906.
2) Düsseldorf 1906, Kommissionsverlag von A. Bagel.
3) Diese Zeitschrift 43, 174.
4) Basel, Verlag von Helbing und Lichtenhahn 1906.
5) Vergl. diese Zeitschrift 1, 378; 28, 609; 29, 110; 38, 291; 44. 112.

The Polariscope von George William Rolfe[1]) behandelt die Anwendung des Polarisationsinstrumentes vornehmlich in der Zucker- und Stärkeindustrie und gibt deshalb ausser einer leicht fasslichen, kurzen, theoretischen Erörterung und einer Beschreibung der einzelnen Apparate (sowie ihrer Behandlung) namentlich Anleitung zur Benutzung derselben in der Praxis. (Dabei ist in Bezug auf den Zucker speziell dessen Erzeugung aus Zuckerrohr berücksichtigt.) Bei diesen Kapiteln ist überall auch eine technologische Übersicht der Fabrikation gegeben, sowie eine Anleitung zur Ausführung der in diesen Fabrikationszweigen sonst vorkommenden analytischen Bestimmungen. In zwei kürzeren Kapiteln ist dann noch die Anwendung des Polarisationsinstrumentes für wissenschaftliche (physikalisch-chemische) Untersuchungen und zur Analyse anderer Körper, wie Kohlehydrate, besprochen.

A. Hollard und L. Bertiaux haben unter dem Titel — Analyse des Métaux par électrolyse[2]) — ein Buch veröffentlicht, in dem sie das Ergebnis ihrer 12-jährigen Beschäftigung mit diesem speziellen Gegenstand niedergelegt haben und in welchem sie nur solche Methoden beschreiben, die sie systematisch ausgebildet und geprüft und dann durch praktische Anwendung erprobt haben.

Die Verfasser geben zunächst eine klare und leicht verständliche theoretische Erklärung der Elektrolyse und zeigen an einer Reihe von Fällen, durch welche Umstände und in welcher Weise dieselbe beeinflusst wird. Es ergeben sich aus diesen Erörterungen teils die Gründe für die bisher übliche Form der Ausführung der elektrolytischen Bestimmungen, teils der Anstoss zu neuen Vorschlägen auf diesem Gebiete, die von den Verfassern gemacht und im einzelnen erprobt sind. Die Verfasser teilen die Metalle hinsichtlich ihres elektrolytischen Verhaltens in solche ein, welche sich auch aus stark saurer Lösung als fest haftende Überzüge ausscheiden lassen, und solche, bei denen das nicht der Fall ist. Auf den speziellen Teil können wir nicht näher eingehen und heben nur hervor, dass die Angaben überall den Eindruck des praktisch erprobten machen und vielerlei Anregung bieten.

Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung für Kalzium- und Oxalsäurebestimmungen unterwirft Heinrich Walland[3]) einer

---

[1]) The Macmilian Company New-York (Macmillan & Co. Ltd. London) 1905.
[2]) Paris. H. Dunod und E. Pinat 1906.
[3]) Chemiker-Zeitung **27**, 922.

Im Anschluss hieran wollen wir auf eine von A. Stavenhagen, H. Wöbling und H. Winter verfasste Anleitung zu analytischen Arbeiten[1]) hinweisen, die speziell zum Gebrauch im chemischen Laboratorium der Königl. Bergakademie zu Berlin bestimmt ist und, dem besonderen Zweck angepasst, eine sehr knappe, sich lediglich auf das wesentlichste beschränkende Darstellung der Einzelreaktionen und eine kurze Erklärung zu den Tabellen für qualitative Analyse, sowie eine kurze Einleitung zur quantitativen Analyse und eine Anzahl im einzelnen beschriebener, recht gut ausgewählter Übungsbeispiele für quantitative Analysen mit speziellen Arbeitsvorschriften enthält.

Hinsichtlich des Jahrbuches für das Eisenhüttenwesen von Otto Vogel[2]), dessen 4. Jahrgang vorliegt, müssen wir ebenfalls auf das früher gesagte[3]) verweisen. Die Literaturübersicht über die das Spezialgebiet irgend berührenden Arbeiten ist eine recht vollständige. An einigen anderen Stellen des Buches, so bei der Unterscheidung von Braun- und Steinkohlen, sowie bei der Pyrometrie, finden sich auch etwas ausführlichere analytisch interessante Angaben. Im übrigen referiert das Buch in knapper anschaulicher Weise über alles neue auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens.

Schliesslich können wir uns auch bei einem Buche von Friedrich Goppelsröder — Anregung zum Studium der auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Kapillaranalyse[4]) — auf früher gesagtes beziehen.[5]) Das Werk soll eine zusammengedrängte Veröffentlichung der Ergebnisse der Arbeiten des Verfassers auf diesem Gebiete sein. Es hat infolge dessen den Vorzug der grösseren Knappheit und Übersichtlichkeit und behandelt nach einleitenden Kapiteln über Kapillarität und Kapillaranalyse die Anwendung der letzteren bei Farbstoffen, Alkaloiden, Ölen und Naphta, in der anorganischen Chemie, bei der Prüfung von Nahrungs- und Genussmitteln, in der pharmazeutischen Chemie und schliesslich in der physiologischen Chemie, wovon hier namentlich auch die Verwendung zur Harnuntersuchung hervorgehoben sei.

---

[1]) Berlin, Verlag von H. W. Müller 1906.
[2]) Düsseldorf 1906, Kommissionsverlag von A. Bagel.
[3]) Diese Zeitschrift **43**, 174.
[4]) Basel, Verlag von Helbing und Lichtenhahn 1906.
[5]) Vergl. diese Zeitschrift **1**, 378; **28**, 609; **29**, 110; **38**, 291; **44**, 112.

The Polariscope von George William Rolfe[1]) behandelt die Anwendung des Polarisationsinstrumentes vornehmlich in der Zucker- und Stärkeindustrie und gibt deshalb ausser einer leicht fasslichen, kurzen, theoretischen Erörterung und einer Beschreibung der einzelnen Apparate (sowie ihrer Behandlung) namentlich Anleitung zur Benutzung derselben in der Praxis. (Dabei ist in Bezug auf den Zucker speziell dessen Erzeugung aus Zuckerrohr berücksichtigt.) Bei diesen Kapiteln ist überall auch eine technologische Übersicht der Fabrikation gegeben, sowie eine Anleitung zur Ausführung der in diesen Fabrikationszweigen sonst vorkommenden analytischen Bestimmungen. In zwei kürzeren Kapiteln ist dann noch die Anwendung des Polarisationsinstrumentes für wissenshaftliche (physikalisch-chemische) Untersuchungen und zur Analyse anderer Körper, wie Kohlehydrate, besprochen.

A. Hollard und L. Bertiaux haben unter dem Titel — Analyse des Métaux par électrolyse[2]) — ein Buch veröffentlicht, in dem sie das Ergebnis ihrer 12-jährigen Beschäftigung mit diesem speziellen Gegenstand niedergelegt haben und in welchem sie nur solche Methoden beschreiben, die sie systematisch ausgebildet und geprüft und dann durch praktische Anwendung erprobt haben.

Die Verfasser geben zunächst eine klare und leicht verständliche theoretische Erklärung der Elektrolyse und zeigen an einer Reihe von Fällen, durch welche Umstände und in welcher Weise dieselbe beeinflusst wird. Es ergeben sich aus diesen Erörterungen teils die Gründe für die bisher übliche Form der Ausführung der elektrolytischen Bestimmungen, teils der Anstoss zu neuen Vorschlägen auf diesem Gebiete, die von den Verfassern gemacht und im einzelnen erprobt sind. Die Verfasser teilen die Metalle hinsichtlich ihres elektrolytischen Verhaltens in solche ein, welche sich auch aus stark saurer Lösung als fest haftende Überzüge ausscheiden lassen, und solche, bei denen das nicht der Fall ist. Auf den speziellen Teil können wir nicht näher eingehen und heben nur hervor, dass die Angaben überall den Eindruck des praktisch erprobten machen und vielerlei Anregung bieten.

Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung für Kalzium- und Oxalsäurebestimmungen unterwirft Heinrich Walland[3]) einer

---

[1]) The Macmillan Company New-York (Macmillan & Co. Ltd. London) 1905.
[2]) Paris, H. Dunod und E. Pinat 1906.
[3]) Chemiker-Zeitung 27, 922.

Ende in dem Kochkolben nicht in das Lösungsmittel eintaucht, und dass er als Rückflusskühler wirkt. Dabei ist der Hahn auf dem Kochkolben geschlossen, der auf dem Erlenmeyer-Kolben geöffnet.

Dann dreht man den Kühler um 180° (sein Ende taucht nun in das Lösungsmittel) öffnet den Hahn auf dem Kochkolben und saugt an dem Hahnrohr des Erlenmeyer-Kolbens. Hierdurch führt man die gebildete Lösung in den letzteren über. Stellt man diesen nun hoch und destilliert das Lösungsmittel in den Kochkolben zurück, so bleibt der extrahierte Körper in dem Erlenmeyer-Kolben.

Man kann nun die Operation in der gleichen Weise mehrmals wiederholen und erschöpft so die zu extrahierende Substanz durch sukzessive erfolgende Extraktion mit derselben Menge Lösungsmittel.

Über eine Methode zur Darstellung von Persulfaten liegt eine Arbeit von E. Müller[1]) vor. Dieser, dem es gelungen war, durch Elektrolyse von neutralen Jodaten bei Gegenwart verhältnismäfsig kleiner Mengen von Fluorion Perjodate zu erhalten, versuchte, nach derselben Methode aus Sulfaten Persulfate herzustellen. Tatsächlich wurden so hinsichtlich der Persulfate des Natriums und Kaliums zufriedenstellende Resultate erzielt. Die Bildung des Kaliumpersulfats vollzog sich jedoch nur bei Anwendung von Anoden aus glattem Platinblech. Eine absolut einwandsfreie Erklärung des stattfindenden Prozesses ist noch nicht gefunden worden. Nach dem Verfasser beruht derselbe auf der Erhöhung der anodischen Überspannung des Platins, und soll das Fluorion, welchem scheinbar keine direkte Mitwirkung bei der Oxydation zuzuschreiben ist, als Urheber dieser Erhöhung zu betrachten sein.

Weiterhin wird noch die von Skirrow[2]) verfochtene Theorie betreffs dieser Reaktion erörtert, welche nicht mit der Ansicht des Verfassers übereinstimmt.

Verwendung von kalzinierter Magnesia für die Veraschung organischer Substanzen rät H. Klein[3]) an. Nach ihm soll die Menge der kalzinierten Magnesia, welche der zu veraschenden Substanz (Milch, Blut, Horn, Fleisch etc.) zuzusetzen ist, 60—75 % des Gewichtes der fraglichen, bei 100° C. getrockneten Probe betragen. Nach voraufgehendem Trocknen vollzieht sich die Veraschung schon bei verhältnis-

---

1) Zeitschrift f. Elektrochemie **10**, 776; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 315.

2) Chemiker-Zeitung **26**, R. 351.

3) Chemiker-Zeitung **27**, 923.

keit des Kalziumoxalats in Wasser Erwähnung. Für die analytische Praxis kommt die gefundene Zahl — zirka 0,01 *g* pro 1 *l* heisses Wasser — nicht in Betracht, weil einmal das behufs Fällung des Kalziums im Überschuss zugesetzte Ammoniumoxalat der Löslichkeit des Kalziumoxalats entgegenwirkt und ferner die zur Verdrängung des Ammoniumoxalats aus dem Niederschlage notwendige Wassermenge nur gering ist.

Einen Apparat zur Feststellung des Verhältnisses zwischen den Volumen gewisser unter einander reagierender Gase und denjenigen der bei diesen Reaktionen entstehenden Gase hat J. Wilson[1]) angegeben. Die Vorrichtung zeigt folgende Einrichtung. Zwei mit je einer Teilung versehene Glasrohre werden aneinander geschmolzen und auf passende Weise in vertikaler Richtung befestigt. An der Berührungsstelle befindet sich ein Glashahn, welcher den Zugang von dem einen Behälter zum anderen vermittelt, beziehungsweise abschliesst. Der obere trägt an seiner Mündung einen Hahn und weiterhin zwei eingeschmolzene Platindrähte, welche zur Zuleitung des elektrischen Stromes dienen, während der untere einen seitlich angebrachten Dreiweghahn besitzt und in einen Stutzen ausläuft, welcher mittels eines Gummischlauches mit einem Quecksilber enthaltenden Vorratsgefäss in Verbindung steht. Zur Ausführung eines Versuches wird zunächst der ganze Apparat mit Quecksilber gefüllt; sodann leitet man durch den Dreiweghahn das eine der in Frage kommenden Gase in die untere Glasröhre, misst es und führt es darauf in die obere über — oder man lässt es direkt in diese eintreten. Nachdem in der zuerst beschriebenen Weise mit dem zweiten Gase verfahren ist, findet — je nach den herrschenden Umständen — entweder Reaktion zwischen den vermengten Gasen ohne weiteres Hilfsmittel statt oder es wird dies durch den elektrischen Strom bewirkt.

Einen Extraktor hat Andrea Sanna[2]) angegeben. Ein Kühler, dessen Röhre am einen Ende schräg umgebogen ist, geht mit beiden Enden des Kühlrohres durch je einen doppelt durchbohrten Stopfen. Die anderen Bohrungen desselben tragen je ein kurzes Glashahnrohr. Einer der Stopfen sitzt auf einem Erlenmeyer-Kolben, der andere auf einem die zu extrahierende Substanz und das Lösungsmittel enthaltenden Kochkolben. Anfangs dreht man den Kühler so, dass sein

[1]) Engl. Pat. 10937 London; durch Chemiker-Zeitung **27**, 927.

[2]) Gaz. chim. ital. **34**, II, 224; durch Chem. Zentralblatt **75**, II, 1479.

Ende in dem Kochkolben nicht in das Lösungsmittel eintaucht, und dass er als Rückflusskühler wirkt. Dabei ist der Hahn auf dem Kochkolben geschlossen, der auf dem Erlenmeyer-Kolben geöffnet.

Dann dreht man den Kühler um 180° (sein Ende taucht nun in das Lösungsmittel) öffnet den Hahn auf dem Kochkolben und saugt an dem Hahnrohr des Erlenmeyer-Kolbens. Hierdurch führt man die gebildete Lösung in den letzteren über. Stellt man diesen nun hoch und destilliert das Lösungsmittel in den Kochkolben zurück, so bleibt der extrahierte Körper in dem Erlenmeyer-Kolben.

Man kann nun die Operation in der gleichen Weise mehrmals wiederholen und erschöpft so die zu extrahierende Substanz durch sukzessive erfolgende Extraktion mit derselben Menge Lösungsmittel.

Über eine Methode zur Darstellung von Persulfaten liegt eine Arbeit von E. Müller[1]) vor. Dieser, dem es gelungen war, durch Elektrolyse von neutralen Jodaten bei Gegenwart verhältnismäfsig kleiner Mengen von Fluorion Perjodate zu erhalten, versuchte, nach derselben Methode aus Sulfaten Persulfate herzustellen. Tatsächlich wurden so hinsichtlich der Persulfate des Natriums und Kaliums zufriedenstellende Resultate erzielt. Die Bildung des Kaliumpersulfats vollzog sich jedoch nur bei Anwendung von Anoden aus glattem Platinblech. Eine absolut einwandsfreie Erklärung des stattfindenden Prozesses ist noch nicht gefunden worden. Nach dem Verfasser beruht derselbe auf der Erhöhung der anodischen Überspannung des Platins, und soll das Fluorion, welchem scheinbar keine direkte Mitwirkung bei der Oxydation zuzuschreiben ist, als Urheber dieser Erhöhung zu betrachten sein.

Weiterhin wird noch die von Skirrow[2]) verfochtene Theorie betreffs dieser Reaktion erörtert, welche nicht mit der Ansicht des Verfassers übereinstimmt.

Verwendung von kalzinierter Magnesia für die Veraschung organischer Substanzen rät H. Klein[3]) an. Nach ihm soll die Menge der kalzinierten Magnesia, welche der zu veraschenden Substanz (Milch, Blut, Horn, Fleisch etc.) zuzusetzen ist, 60—75 % des Gewichtes der fraglichen, bei 100° C. getrockneten Probe betragen. Nach voraufgehendem Trocknen vollzieht sich die Veraschung schon bei verhältnis-

---

1) Zeitschrift f. Elektrochemie **10**, 776; durch Chemiker-Zeitung **28**, R. 315.

2) Chemiker-Zeitung **26**, R. 351.

3) Chemiker-Zeitung **27**, 923.

mäfsig niedriger Temperatur und liefert ein durchaus kohlefreies Produkt. In ihm lassen sich nach dem Auflösen in einer geeigneten Säure die Metalle, namentlich Kupfer und Blei. nachweisen und fernerhin — auch auf elektrolytischem Wege — bestimmen. Desgleichen sind die Chloride und Bromide in der Asche vollständig quantitativ enthalten, während Antimon und Arsen sich teilweise verflüchtigt haben, Quecksilber jedoch völlig verschwunden ist.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber

Über Zinnanalysen berichtet E. Victor[1]). Von den reineren Zinnen werden stets nur die Verunreinigungen bestimmt, die in der Regel aus Kupfer, Blei, Antimon und Eisen, seltener aus Arsen und Wismut bestehen. Der Gehalt von Zinnen mit weniger als 96 % wird dagegen titrimetrisch bestimmt.

Man löst bei etwa 99-prozentigem Zinn 20 *g*, bei etwa 98-prozentigem Zinn 10 *g* in 100 *cc* Salzsäure von 1,124 spezifischem Gewicht in einem etwa 1 *l* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben unter mäfsigem Erwärmen. In die fast erkaltete Flüssigkeit trägt man kleine Mengen von Kaliumchlorat ein, bis die Fremdmetalle gelöst sind und die Lösung auch nach dem Kochen noch gelb gefärbt erscheint. Hierauf wird das Chlor durch längeres Kochen vollständig verjagt, was zur späteren Abscheidung des Bleis unbedingt erforderlich ist. Inzwischen löst man 30 *g* bleifreie Weinsteinsäure in wenig warmem Wasser, übersättigt mit Ammoniak, gibt die erkaltete Lösung zu der kalten Zinnlösung und versetzt diese unter ständigem Kühlen mit Ammoniak bis zu einem geringen Überschuss. Man fällt nun Kupfer, Blei, Eisen und Wismut durch vorsichtigen Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser bei etwa 40° C. und prüft nach dem Zusammenballen des Niederschlags, ob auf erneuten tropfenweisen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser noch eine weitere Fällung entsteht. In dem abfiltrierten und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag können die Metalle auf verschiedenem Wege bestimmt werden. Eine Methode, welche die

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 179.

man etwa 50 *cc* Salzsäure hinzu, erhitzt bis alles Zinn in Lösung gegangen ist, lässt im Kohlensäurestrom erkalten und titriert. Die Eisenchloridlösung muss unbedingt nach demselben Reduktionsverfahren eingestellt werden, indem man von chemisch reinem Zinn oder von einem Zinn von bekanntem Gehalt 10 *g* zu 1 *l* löst und 50 *cc* in gleicher Weise wie bei dem zu untersuchenden Zinn mit Eisen oder Aluminium reduziert und titriert.

Die Urheberschaft der vorstehenden Bestimmungsmethode des Zinns wird von Th. Goldschmidt[1]) in Anspruch genommen, in dessen Laboratorium diese Methode schon vor längerer Zeit ausgearbeitet worden ist. Die Methode ist zwar bisher nicht veröffentlicht, wohl aber von Goldschmidt verschiedentlich weitergegeben worden.

Zur Trennung und Bestimmung des Antimons auf elektrolytischem Wege. Die elektrolytische Abscheidung des Antimons nach dem Verfahren von Classen ist mit verschiedenen Übelständen behaftet. Bei Anwendung konzentrierter Natriumsulfhydratlösung, wie sie Classen vorschreibt, werden auch merkliche Mengen von Kupfer gelöst, welche mit dem Antimon auf der Kathode niedergeschlagen werden. Dieser Übelstand lässt sich nach A. Hollard[2]) vermeiden, wenn man die Natriumsulfhydratlösung mit Cyankalium versetzt. Andererseits haben H. Ost und W. Klapproth[3]) bemerkt, dass die im Verlaufe der Elektrolyse sich vermehrenden Polysulfide nach der Kathode diffundieren und dabei auf das bereits abgeschiedene Antimon lösend wirken können. Ost und Klapproth suchten diese Diffusion durch Anwendung eines Diaphragmas zu hindern, während Hollard diese Schwierigkeit auch ohne Diaphragma durch Zusatz von Cyankalium überwindet. Nach der von Hollard gegebenen Vorschrift löst man das als Sulfid vorhandene Antimon oder auch vorhandenes Oxyd nach Zufügen von etwas Alkali in 200 *cc* einer Natriumsulfhydratlösung von 1,220 bis 1,225 spezifischem Gewicht und 40 *cc* einer 20-prozentigen Cyankaliumlösung und elektrolysiert unter Anwendung eines Stromes von etwa 0,1 Ampère. Die Gegenwart von Zinn ist ohne Nachteil, wenn dessen Menge 1 *g* nicht überschreitet, ebensowenig schadet Kupfer bis zu 0,05 *g* und Arsen, sofern es als Arsensäure vorhanden ist.

---

1) Chemiker-Zeitung **29**, 276.

2) Chem. News **87**, 282.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 827.

durch Kaliumchlorat, setzt starke Salzsäure zu, bis der Kolben zu $^3/_4$ gefüllt ist, fällt das Arsen als Pentasulfid und bringt es als Magnesiumpyroarseniat zur Wägung.

In Zinnen mit einem Gehalt von weniger als 96 $^0/_0$ wird dieses, wie bereits erwähnt, titrimetrisch bestimmt. Die hierbei in Anwendung kommende Methode beruht auf der Oxydation des Zinnchlorürs durch eine stark saure Eisenchloridlösung. Der Endpunkt der Titration wird unter gleichzeitiger Verwendung von Stärkelösung mittels eines Jodindikators ermittelt, den man in folgender Weise herstellt. Man löst 10 *g* Jodkalium in 10 *cc* Wasser und gibt die Lösung zu 10 *g* Jodwasserstoffsäure von 1,5 spezifischem Gewicht, die man mit 3,3 *g* Kupferjodür versetzt hat. Dieser Indikator darf erst nach mehrtägigem Stehen benutzt werden, er ist im Dunkeln aufzubewahren und soll wasserhell sein; ein Zusatz einiger Stückchen metallischen Kupfers hat sich als vorteilhaft erwiesen. Zur Herstellung der Eisenlösung löst man 275 *g* sublimiertes oder kristallisiertes Eisenchlorid mit Hilfe von 250 *cc* konzentrierter Salzsäure in 9750 *cc* Wasser. Diese Lösung ist so einzustellen, dass 1 *cc* 0,01 *g* Zinn entspricht.

Bei Ausführung der Methode löst man 5 *g* Zinn mit Hilfe von Kaliumchlorat zu 500 *cc* und erwärmt 50 *cc* dieser Lösung in einem mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossenen Kolben mit einer kleinen Menge Ferrum reductum etwa 20 Minuten mäfsig auf dem Wasserbade. Nach beendeter Reduktion, wobei jedoch noch immer ein Teil des Eisens ungelöst bleiben muss, kühlt man ab, filtriert durch ein Asbestfilter, auf das man einige Zentigramme Ferrum reductum gestreut hat, und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Das Filtrat wird alsdann nach Zusatz von 100 *cc* starker Salzsäure, 10 Tropfen Indikator und 1 *cc* Stärkelösung mit der Eisenlösung titriert, bis ein neu hinzugefügter Tropfen des Indikators sich blau färbt. Man erkennt das Herannahen des Endpunktes an der Bildung von blauen Wolken beim Umschütteln der Flüssigkeit und kann durch Zufügen eines Tropfens des Indikators sich überzeugen, ob die Titration beendet ist.

Vorzuziehen ist die Reduktion der Zinnchloridlösung mit Aluminium, da hierbei die Filtration vermieden wird, die stets Fehlerquellen mit sich bringt. Man misst hierbei, wie vorher, 50 *cc* der Lösung ab, leitet mittels eines Rohres, das durch einen doppelt durchbohrten Stopfen führt, Kohlensäure in den Reduktionskolben und gibt alsdann Aluminium in Form von Gries hinzu. Hat sich alles Aluminium gelöst, so fügt

man etwa 50 *cc* Salzsäure hinzu, erhitzt bis alles Zinn in Lösung gegangen ist, lässt im Kohlensäurestrom erkalten und titriert. Die Eisenchloridlösung muss unbedingt nach demselben Reduktionsverfahren eingestellt werden, indem man von chemisch reinem Zinn oder von einem Zinn von bekanntem Gehalt 10 *g* zu 1 *l* löst und 50 *cc* in gleicher Weise wie bei dem zu untersuchenden Zinn mit Eisen oder Aluminium reduziert und titriert.

Die Urheberschaft der vorstehenden Bestimmungsmethode des Zinns wird von Th. Goldschmidt[1]) in Anspruch genommen, in dessen Laboratorium diese Methode schon vor längerer Zeit ausgearbeitet worden ist. Die Methode ist zwar bisher nicht veröffentlicht, wohl aber von Goldschmidt verschiedentlich weitergegeben worden.

Zur Trennung und Bestimmung des Antimons auf elektrolytischem Wege. Die elektrolytische Abscheidung des Antimons nach dem Verfahren von Classen ist mit verschiedenen Übelständen behaftet. Bei Anwendung konzentrierter Natriumsulfhydratlösung, wie sie Classen vorschreibt, werden auch merkliche Mengen von Kupfer gelöst, welche mit dem Antimon auf der Kathode niedergeschlagen werden. Dieser Übelstand lässt sich nach A. Hollard[2]) vermeiden, wenn man die Natriumsulfhydratlösung mit Cyankalium versetzt. Andererseits haben H. Ost und W. Klapproth[3]) bemerkt, dass die im Verlaufe der Elektrolyse sich vermehrenden Polysulfide nach der Kathode diffundieren und dabei auf das bereits abgeschiedene Antimon lösend wirken können. Ost und Klapproth suchten diese Diffusion durch Anwendung eines Diaphragmas zu hindern, während Hollard diese Schwierigkeit auch ohne Diaphragma durch Zusatz von Cyankalium überwindet. Nach der von Hollard gegebenen Vorschrift löst man das als Sulfid vorhandene Antimon oder auch vorhandenes Oxyd nach Zufügen von etwas Alkali in 200 *cc* einer Natriumsulfhydratlösung von 1,220 bis 1,225 spezifischem Gewicht und 40 *cc* einer 20-prozentigen Cyankaliumlösung und elektrolysiert unter Anwendung eines Stromes von etwa 0,1 Ampère. Die Gegenwart von Zinn ist ohne Nachteil, wenn dessen Menge 1 *g* nicht überschreitet, ebensowenig schadet Kupfer bis zu 0,05 *g* und Arsen, sofern es als Arsensäure vorhanden ist.

---

1) Chemiker-Zeitung **29**, 276.
2) Chem. News **87**, 282.
3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 827.

Zur Herstellung der Natriumsulfhydratlösung leitet man in 500 *cc* arsenfreier Natronlauge von 1,3 spezifischem Gewicht Schwefelwasserstoff in so raschem Strome ein, dass durch die stattfindende Wärmeentwicklung eine Abscheidung von neutralem Natriumsulfid verhindert wird. Nach beendeter Sättigung gibt man 500 *cc* derselben Natronlauge hinzu und bringt das sich hierbei ausscheidende Natriumsulfid in Lösung, indem man sofort einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff einleitet. Die Lösung wird alsdann 20 Minuten zum Kochen erhitzt, heiss filtriert und nach dem Erkalten bis zu einem spezifischen Gewicht von 1,220 bis 1,225 verdünnt. Sie ist vor Licht und Luft geschützt in kleinen, wohlgefüllten Flaschen aufzubewahren.

Bei den mitgeteilten Analysen wurden gewogene Mengen von Antimon (0,1—0,5 *g*), Zinn und Kupfer mit Salpetersäure oxydiert, zur Trockne verdampft und die Rückstände unter Zufügen von etwas Alkali nach obiger Angabe mit einem Gemenge von Natriumsulfhydrat- und Cyankaliumlösung aufgenommen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers in Erzen hat A. Eschka[1]) eine nach ihm benannte Quecksilberprobe beschrieben, welche darin besteht, dass das mit Eisenfeilspänen gemischte und mit denselben bedeckte Erz in einem Porzellantiegel allmählich bis zum Glühen erhitzt und das entweichende Quecksilber von einem aufgelegten, mit destilliertem Wasser gefüllten Goldtiegel aufgenommen wird.

Dieses einfache und rasch ausführbare Verfahren ist von R. Biewend[2]) wesentlich verbessert worden, so dass es nunmehr auch gesteigerten Ansprüchen vollkommen genügt. Der Verfasser gibt die folgende Beschreibung des Verfahrens: Die Goldschälchen lassen sich aus einem zu Blech ausgewalzten Goldregulus durch Treiben über einen halbkugelförmigen Kopf mittels eines Hammers unter wiederholtem Ausglühen herstellen. Dieselben können so lange gebraucht werden, bis sie infolge zunehmender Porosität Wasser durchlassen. In diesem Falle müssen sie nach vorherigem starkem Ausglühen durch nochmaliges Treiben wieder gedichtet werden. Man gibt ihnen bei einem Gewicht von 10—12 *g* eine flache Höhlung von $3^1/_2$ bis 4 *cm* Durchmesser und 0,75 *cm* Tiefe und versieht sie mit einem horizontalen Rande von 0,5 *cm* Breite, der auf dem Porzellantiegel ruhen und über diesen hinaus etwas vorstehen soll. An diesem überstehenden Rand sollen sich durch die

1) Diese Zeitschrift **11**, 344 (1872).
2) Berg. und Hüttenmänn. Zeitung **61**, 441.

Fuge zwischen Porzellantiegel und Golddeckel entweichende Quecksilberdämpfe kondensieren. Auch bei grösseren Quecksilbermengen überzieht sich die untere Seite des überstehenden Rands bald mit dem Destillat, namentlich, wenn das Goldschälchen bereits mehrmals gebraucht wurde. Um dieses Quecksilber vor der Einwirkung der Flammengase und der Verdampfung zu schützen, setzt man den Porzellantiegel in eine gelochte, konkave Asbestschale mit flachem Rand. Man hat wohl darauf zu achten, dass sich der Rand des Porzellantiegels ringsum dicht an die Vertiefung des Goldschälchens anlegt und verwendet dann zweckmäſsig ein für allemal denselben Tiegel.

Das fein gepulverte und über Schwefelsäure getrocknete Probegut wird auf 0,1 *mg* genau in den tarierten Tiegel eingewogen, wobei zu berücksichtigen ist, dass die mutmaſsliche Quecksilbermenge 0,15 *g* nicht überschreiten darf. Alsdann fügt man das doppelte Volumen an ausgeglühten Kupferfeilspänen hinzu; bei armem Probegut kann dieser Zuschlag an Kupfer auf das einfache Volumen vermindert werden. Nach sorgfältiger Mischung gibt man eine 0,3 bis 0,5 *cm* hohe Decke von Kupferfeile, welche man wiederum mit einer etwa gleich hohen Schutzdecke von geglühter Magnesia versieht. Diese Decke darf nicht aufgedrückt werden.

Die wirksamste Verbesserung besteht in der Zerlegung der Destillation in zwei Abschnitte unter Anwendung zweier Goldschälchen. Beide Goldschälchen werden vor dem Auflegen wiederholt bis zu konstantem Gewicht ausgeglüht und zusammen mit einem als Unterlage dienenden Porzellantiegel genau tariert. Die erste Destillation wird über einer kleinen, durch einen Schornstein vor Luftzug geschützten Spiritusflamme, deren Spitze den Tiegelboden eben berührt, vorgenommen. Sie dauert 10 Minuten und liefert fast die gesamte Quecksilbermenge. Nach völliger Abkühlung der heissen Masse wird der Golddeckel abgenommen und der zweite aufgelegt. Bei der nun folgenden zweiten Destillation wird der untere Teil des Tiegels unter Anwendung eines Gasbrenners 10 Minuten lang in Rotglut versetzt. Eine nachteilige Wirkung der höheren Temperatur ist hierbei nicht zu befürchten, weil die an dem zweiten Goldschälchen sich ergebende Quecksilbermenge bei richtig geleiteter erster Destillation selten mehr als 2—3 *mg* beträgt. Zu bemerken ist noch, dass das in die Goldschälchen gebrachte Kühlwasser während der Destillation zu erneuern ist, sobald es zu dampfen beginnt. Nach Beendigung des Versuchs werden die Goldschälchen mit Alkohol und

Äther abgespült, über Schwefelsäure getrocknet und zusammen gewogen.

Zur Kontrolle empfiehlt es sich sehr, die Goldschälchen nach dem Verflüchtigen des Quecksilbers wiederum zu wägen. Das hierbei sich ergebende Gewicht muss mit dem vor der Destillation gefundenen übereinstimmen. Ist jenes höher, so muss das Ausglühen wiederholt werden, ist es hingegen nach Vertreibung des Quecksilbers niedriger, so hat infolge zu schnellen Erhitzens ein Goldverlust stattgefunden.

Der Verfasser erhielt nach vorstehendem Verfahren bei reinem Zinnober, der 86,2 % Quecksilber enthalten soll, nie unter 86,0 %, in der Regel aber 86,10 bis 86,15 % Quecksilber. Ebenso hat sich das Verfahren bei der Analyse des Quecksilberchlorürs und anderer Quecksilberverbindungen bewährt.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl kann — sofern man sich einer alkoholischen Kalilauge zur Verseifung bedient — die bekannte Veränderung der letzteren durch Oxydation beim Aufbewahren wesentliche Fehler bedingen. Nach Versuchen von L. Gadd[1]) gab eine Probe Butter, die mit einer in gut verstopfter Flasche aufbewahrten, etwa halbnormalen alkoholischen Kalilauge verseift wurde, bei Wiederholung des Versuches in mehrtägigen Zwischenräumen Reichert'sche Zahlen von 12,2 bis 14,0. Dem gegenüber wurde 3 Wochen später mit einer in lose verstopfter Flasche aufgehobenen, braun gewordenen Lauge 19,1 bis 20,7 erhalten. Sonderbar ist nur, dass bei Paralellversuchen mit festem Stangenkali und Alkohol während der ganzen Versuchsreihe Werte zwischen 15,6 und 16,3 erhalten wurden.

Äthyläther im Branntwein lässt sich nach B. Fischer[2]) nachweisen, indem man aus 100 *cc* Branntwein mit aufgesetztem Dephlegmier-

---

[1]) Chem. News **80**, 113.

[2]) Pharm. Zentralhalle **44**, 363.

rohr unter langsamer Steigerung der Temperatur die bis 70° C. flüchtigen Anteile abdestilliert und diese in einer eisgekühlten Vorlage auffängt. Nachdem das Destillat auf Geruch, Geschmack, Flüchtigkeit und Brennbarkeit geprüft worden ist, wird es in einem Messzylinder mit dem gleichen Volumen 33-prozentiger Kaliumazetatlösung geschüttelt. Ist nur Alkohol zugegen, so erhält man eine klare Mischung. Bei Gegenwart von Äther scheidet sich eine spezifisch leichtere Schicht über der Kaliumazetatlösung ab, die zu ungefähr gleichen Raumteilen aus Alkohol und Äther besteht, so dass man die Hälfte des abgelesenen Volumens gleich dem Äthergehalt der angewandten Branntweinmenge setzen kann. Es liessen sich nach diesem Verfahren Äthermengen von etwa 3 Volumprozent nachweisen.

Zur Prüfung des Weines auf Fluor bringt Ch. Blarez[1]) folgendes Verfahren in Vorschlag. 150 *cc* Wein werden mit etwas Alkalisulfat und alsdann mit 10 *cc* einer zehnprozentigen Lösung von Baryumazetat versetzt. Nach einer Viertelstunde wird filtriert und der ganze Niederschlag, der neben Baryumsulfat, Farbstoff und etwas Baryumtartrat auch das gesamte Fluor in Form von Baryumfluorid enthält, auf dem Filter gesammelt. Man wäscht einige Male aus und äschert dann in einem Platintiegel ein.

Den gewonnenen Niederschlag unterwirft man der bekannten Ätzprobe. Doch soll man nach Blarez die Glasplatte nicht mit Bienenwachs, sondern mit dem viel schwerer schmelzbaren Karnaubawachs überziehen. Auch ist es wichtig, für dichten Schluss des Tiegelrandes gegen die zu ätzende Platte Sorge zu tragen. Die übliche Kühlung bewerkstelligt der Verfasser derart, dass er auf die Glasplatte einen Glaszylinder von 8 bis 10 *cm* Höhe und von gleichem Durchmesser, wie der Tiegel, aufsetzt, dessen unteres Ende durch Pergament geschlossen ist. Am oberen Ende ist er durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch den zwei Glasrohre durchgehen, durch die man während der ganzen, auf eine Stunde auszudehnenden Versuchsdauer, kaltes Wasser zu-, beziehungsweise ableitet.

Erhält man unter diesen Umständen eine wahrnehmbare Ätzung, so sind dem Weine Fluorverbindungen zugesetzt worden. Die geringen Mengen Fluor (0,1 bis 0,2 *mg* in 100 *cc*), die der Verfasser früher[2])

[1]) Chem. News **91**, 39.

[2]) Bull. de la soc. pharm. de Bordeaux **1886**, S. 41.

als natürlichen Weinbestandteil ermittelt hat, werden bei dieser Art der Prüfung noch nicht entdeckt, kommen also nicht störend in Betracht.

Die Bestimmung der Borsäure in Wein, Früchten u. s. w. nach dem üblichen Titrierverfahren von Hönig und Spitz[1]) bereitet Schwierigkeiten, weil sich neben den sehr geringen Borsäuremengen erhebliche Mengen von Phosphaten vorfinden.

A. H. Allen und A. R. Tankard[2]) zeigten, dass sich diese Schwierigkeiten auf folgende Weise überwinden lassen, die sich auf die Löslichkeit des Kalziumborats gründet. Von Wein oder anderen Flüssigkeiten werden 100 *cc*, von Früchten 50 *g* in fein geschnittenem Zustande mit einigen Kubikzentimetern 10-prozentiger Kalziumchloridlösung eingedampft und verkohlt. Der kohlige Rückstand wird mit 150 *cc* Wasser ausgekocht, dann wird filtriert. Die ausgezogene Kohle äschert man bei niedriger Temperatur ein, kocht nach dem Erkalten mit weiteren 150 *cc* Wasser und lässt in der Kälte mehrere Stunden, besser noch über Nacht, stehen. Es wird dann kalt abfiltriert, das Filtrat mit dem früheren vereinigt und die Mischung nach Hönig uud Spitz titriert. Man kann auch die Aschenauszüge zur Trockne dampfen und mit Schwefelsäure und Methylalkohol wiederholt destillieren, um dann im Destillat die Borsäure nach dem Titrierverfahren zu ermitteln.

C. E. Cassal und H. Gerrans[3]) gründeten ein kolorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Borsäure auf die fuchsinrote Färbung, die sie bei Gegenwart von Oxalsäure mit Kurkuma gibt. Wegen der näheren Beschreibung der ziemlich komplizierten Arbeitsweise, bei der erst alkalisch eingeäschert, dann die Asche sauer ausgezogen, der wieder alkalisch gemachte Auszug auf Sand eingedampft, der Trockenrückstand angesäuert, mit Kurkumatinktur und Oxalsäurelösung durchtränkt und unter besonderen Vorsichtsmaſsregeln abermals zur Trockne gebracht wird, worauf mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung kolorimetrisch verglichen werden soll, wegen all' dieser Einzelheiten muss ich auf das Original verweisen.

Manganbestimmungen im Trinkwasser nahmen A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft[4]) nach von Knorre's[5]) maſsanalytischer

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 119.
[2]) The Analyst **29**, 301.
[3]) British Food Journal 4, 210; durch The Analyst **28**, 36.
[4]) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **7**, 215.
[5]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 643.

ganz einwandsfrei war, so können in dem Silber enthaltene fremde Substanzen nur auf das Atomgewicht des Chlors einen Einfluss ausgeübt haben, während die Differenz zwischen Stas' Zahl für das Atomgewicht des Natriums und zwischen der von Richards und Wells gefundenen sich nur durch Fehler beim Gang der Untersuchung, wie sie ja auch schon oben angedeutet sind, erklären lässt.

Richards und Wells sind bei ihrer Arbeit in folgender Weise vorgegangen.

Bezüglich der Angaben über die angewandte Wage und die benutzten Gewichte, verweise ich auf das Original und will zunächst die Herstellung der Ausgangsmaterialien und der nötigen Reagenzien beschreiben.

Das destillierte Wasser wurde zur Befreiung von etwa vorhandenen Spuren organischer Substanz nach Zusatz von schwach alkalischer Permanganatlösung nochmals destilliert und, wenn absolute Reinheit verlangt war, einer weiteren Destillation unterworfen, und zwar unter Anwendung eines Platinkühlers und eines Auffangegefässes aus demselben Material.

Aus der Salzsäure wurden Brom und Jod durch Behandeln mit übermangansaurem Kali entfernt, und dann wurde, wieder unter Benutzung von Platinkühler und Platinvorlage destilliert, wobei die ersten Destillate verworfen wurden.

Die Herstellung von reinem Natriumchlorid geschah durch Fällen von Lösungen von Natriumsalzen, die aus verschiedenen Quellen stammten, mit Hilfe von Chlorwasserstoffgas. Die erhaltenen Kristalle wurden zunächst durch Zentrifugieren von dem grössten Teil der Mutterlauge befreit, dann zur Entfernung von Kalzium- und Magnesiumchlorid gewaschen und schliesslich zweimal umkristallisiert. Das vorhandene Wasser wurde durch Schmelzen entfernt, wobei sich herausstellte, dass bei dieser Prozedur sowohl an der Luft als auch im Vakuum ein Produkt mit demselben Verbindungsgewicht resultierte, wodurch die Abwesenheit von mehr als zu vernachlässigenden Spuren von Stickstoff oder Sauerstoff konstatiert war.

Das verwendete Silber wurde einerseits aus Lösungen von möglichst reinem Silbernitrat mit Chlornatrium als Silberchlorid gefällt und dieses dann mit zu diesem Zweck besonders hergestelltem Invertzucker und mit durch Elektrolyse von allen Schwermetallen befreiter Natronlauge

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Über die Atomgewichte von Natrium und Chlor. Th. W. Richards und R. C. Wells[1]) haben es mit grosser Sorgfalt und Mühe unternommen, die Atomgewichte von Natrium und Chlor neu zu bestimmen. Es waren nämlich in der letzten Zeit verschiedentlich Zweifel aufgetreten, ob die Stas'schen Arbeiten über diese Elemente wirklich so unantastbar genau sind, als sie bis jetzt gehalten wurden. So hatte sich experimentell herausgestellt, dass das Verbindungsgewicht von Natriumbromid in Wirklichkeit geringer ist, als wenn es nach den von Stas angegebenen Atomgewichtszahlen berechnet wird.

Ladenburg, Scott und Baxter[2]) haben nachgewiesen, dass auch das Atomgewicht des Jods nicht der von Stas gefundenen Zahl entspricht. Diese Unrichtigkeiten sind teilweise dadurch zu erklären, dass ihm einerseits die Löslichkeit des Silberchlorids in Wasser unbekannt war, und er andererseits den wahren Sauerstoffgehalt des Silbers nicht erkannte. Auch war es Stas absolut nicht gelungen, farbloses Ammoniumbromid darzustellen. Zu diesen Fehlerquellen kommen noch Unrichtigkeiten in der Ausführung seiner Untersuchungen und in der Herstellung seines Ausgangsmaterials. Zu den ersteren gehört zum Beispiel bei der Atomgewichtsbestimmung des Natriums die verschiedene Titration von Silberlösung durch Chlornatrium, das heisst die verschiedenartige Feststellung des Endpunkts der Titration bei zwei Versuchsreihen, die 20 Jahre auseinander liegen, und bei welchen die gleichen Zahlen resultierten, während theoretisch nach dem zuerst angewandten Verfahren höhere Resultate hätten erhalten werden müssen.

Ebenso lässt sich gegen die Art und Weise der Titration, nämlich die Hinzufügung von festem Chlornatrium zu Silberlösung einwenden, dass hierbei nicht nur Silbernitrat, was Stas schon selbst befürchtete, sondern auch andere gelöste Substanzen okkludiert oder mit niedergerissen werden konnten.

Wenn nun auch die Herstellung der Ausgangsmaterialien, namentlich des Chlornatriums und des metallischen Silbers seitens Stas nicht

---

[1]) Carnegie Institution of Washington Publication No. 28; von den Verfassern eingesandt; und Zeitschrift f. anorgan. Chemie **47**, 56.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 652.

ganz einwandsfrei war, so können in dem Silber enthaltene fremde Substanzen nur auf das Atomgewicht des Chlors einen Einfluss ausgeübt haben, während die Differenz zwischen Stas' Zahl für das Atomgewicht des Natriums und zwischen der von Richards und Wells gefundenen sich nur durch Fehler beim Gang der Untersuchung, wie sie ja auch schon oben angedeutet sind, erklären lässt.

Richards und Wells sind bei ihrer Arbeit in folgender Weise vorgegangen.

Bezüglich der Angaben über die angewandte Wage und die benutzten Gewichte, verweise ich auf das Original und will zunächst die Herstellung der Ausgangsmaterialien und der nötigen Reagenzien beschreiben.

Das destillierte Wasser wurde zur Befreiung von etwa vorhandenen Spuren organischer Substanz nach Zusatz von schwach alkalischer Permanganatlösung nochmals destilliert und, wenn absolute Reinheit verlangt war, einer weiteren Destillation unterworfen, und zwar unter Anwendung eines Platinkühlers und eines Auffangegefässes aus demselben Material.

Aus der Salzsäure wurden Brom und Jod durch Behandeln mit übermangansaurem Kali entfernt, und dann wurde, wieder unter Benutzung von Platinkühler und Platinvorlage destilliert, wobei die ersten Destillate verworfen wurden.

Die Herstellung von reinem Natriumchlorid geschah durch Fällen von Lösungen von Natriumsalzen, die aus verschiedenen Quellen stammten, mit Hilfe von Chlorwasserstoffgas. Die erhaltenen Kristalle wurden zunächst durch Zentrifugieren von dem grössten Teil der Mutterlauge befreit, dann zur Entfernung von Kalzium- und Magnesiumchlorid gewaschen und schliesslich zweimal umkristallisiert. Das vorhandene Wasser wurde durch Schmelzen entfernt, wobei sich herausstellte, dass bei dieser Prozedur sowohl an der Luft als auch im Vakuum ein Produkt mit demselben Verbindungsgewicht resultierte, wodurch die Abwesenheit von mehr als zu vernachlässigenden Spuren von Stickstoff oder Sauerstoff konstatiert war.

Das verwendete Silber wurde einerseits aus Lösungen von möglichst reinem Silbernitrat mit Chlornatrium als Silberchlorid gefällt und dieses dann mit zu diesem Zweck besonders hergestelltem Invertzucker und mit durch Elektrolyse von allen Schwermetallen befreiter Natronlauge

zu Silber reduziert, und zwar in einer Silberschale, um eine Verunreinigung durch Kieselsäure zu vermeiden.

Ein Teil des so erhaltenen Silbers wurde auf elektrolytischem Wege gereinigt, nach dem Vorschlag von J. L. Roskyns Abrahall[1]), indem eine Portion davon zu einer Anode geformt wurde, während als zu elektrolysierende Flüssigkeit eine konzentrierte Lösung von aus einer anderen Portion eben desselben Silbers hergestelltem Silbernitrat verwandt wurde. An dem als Kathode dienenden, reinen Silberdraht erhielt man dann das elektrolytische Silber in schönen Kristallen. Eine andere Art der Herstellung von reinem Silber bestand in dem Auflösen von aus Erzen stammendem, metallischem Silber in Salpetersäure, mehrmaligem Auskristallisierenlassen, Lösen der mit Hilfe der Zentrifuge getrockneten Kristalle in Wasser und Ausfällen mit reinem Ammoniumformiat, eine Darstellungsweise, bei der nach Ansicht von Richards und Wells ein noch reineres Produkt erhalten wird als bei der oben beschriebenen.

Um nun alle etwa okkludierten Gase oder sonstige Substanzen und Verunreinigungen aus dem gefällten Silber zu entfernen, wurde es in Kalkschiffchen in der offenen Flamme der Gebläselampe geschmolzen. Diese Art und Weise hat sich nach eingehenden Versuchen der Verfasser als die geeignetste erwiesen, um ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Stas hatte empfohlen, die Schmelzgefässe für Silber aus basischem Kalziumphosphat herzustellen, wogegen Richards und Wells einwenden, dass hierbei eine zu grosse Gefahr vorhanden wäre, dass sich ein Silberphosphat bilde, wie ja auch schon der erstere bei seinen diesbezüglichen Versuchen gefunden hatte, dass sich auf in solcher Weise geschmolzenem Silber eine gelbliche, kristallinische Haut gebildet hatte, die eben seiner Ansicht aus einem Silberphosphat bestand.

Während des ganzen Ganges der Untersuchung wurde natürlich mit besonderer Sorgfalt darauf geachtet, dass immer die geeigneten Apparate angewandt wurden, aus denen keinerlei Verunreinigung in das Untersuchungsmaterial hinein gelangen konnte. Bezüglich der näheren Einzelheiten, namentlich auch bezüglich der Herstellung der Schiffchen aus reinem Kalk zum Schmelzen des Silbers muss ich auch hier wieder auf das Original verweisen und will jetzt über die Versuche berichten, die Richards und Wells über die Löslichkeit von Silberchlorid und die Okklusion gelöster Substanzen in demselben angestellt haben.

[1]) Journal of the chemical Society **61**, 660 (1892).

[illegible] über den ersteren [illegible] direkt nach der Fällung [illegible] ist, dass aber die Löslich- [illegible] aber nicht genau fest- [illegible] Chlorsilbers in Wasser abhängig [illegible] kann, dass sie mit [illegible] zusammenhängt, so war es [illegible] Menge Chlorsilber genau zu be- [illegible] nicht leicht, ein [illegible] Resultate zu liefern im

[illegible] die Verfasser die Bestimmung [illegible] Chlorsilbers entsteht, mit [illegible] 1 oder 2 [illegible] über- [illegible] die grösste Sorgfalt [illegible] Silber in Lösung ging. [illegible] entsprechend 2 *mg* gelöster [illegible] bei 5 Bestimmungen im [illegible] durchschnittlich 0,03 *mg* Chlor- [illegible] haltenen Fällungsbedingungen [illegible]

[illegible] Chlorsilberniederschlag fremde [illegible] namentlich wenn aus kon- [illegible] Sulfat adsorbiert, und wenn man [illegible] eingeschlossen enthält. [illegible] Schnelligkeit, mit der das [illegible] nach längerem Stehen [illegible] Niederschlag entfernen. [illegible] gänzlich vermieden oder [illegible] Geringfügigkeit vermindert [illegible] riert, und zwar zeigte [illegible] geeignetsten sind.

[illegible] Verbindungsgewichts von [illegible] Feststellung des Verhältnisses [illegible] der Menge Silberchlorids. [illegible] Quantums Chlornatriums

[illegible] R. [illegible] auch diese Zeitschrift **34**, 496.

In einem Platintiegel wurde unter besonderen Vorsichtsmaſsregeln Chlornatrium geschmolzen und gewogen; dabei zeigte sich dass es gleichgiltig ist, ob man im Vakuum oder an der Luft schmilzt, da man bei jedem dieser beiden Verfahren vollkommen identische Substanzen erhält. Die abgewogene Menge wurde in einem bedeckten Becherglas in destilliertem Wasser gelöst und die Lösung in einen 2-Literkolben mit eingeschliffenem Stopfen übergespült. Dann wurde so viel Wasser hinzugefügt, dass die Gesamtflüssigkeit zu gelöster Substanz sich verhielt wie 5 *l* auf 1 Molekül. Nachdem jetzt verdünnte Silbernitratlösung im Überschuss hinzugegeben war, wurde etwa 15 Stunden absitzen gelassen. Das erwies sich als genügend, um die überstehende Flüssigkeit klar zu erhalten. Ein längeres Stehenlassen hätte wahrscheinlich die Auswaschfähigkeit des Niederschlages beeinträchtigt. Nun wurde durch einen Goochtiegel mit dünner Asbestschicht abgegossen und durch Dekantation, erst mit Silbernitratlösung und schliesslich mit reinem Wasser, ausgewaschen. In dem auf solche Weise erhaltenen Waschwasser konnte keine Spur von Chlorid nachgewiesen werden, trotzdem aber wurde bei der Berechnung des Endergebnisses die aus den oben beschriebenen Versuchen herrührende Korrektur angebracht. Das Waschen wurde darauf mit sehr schwach angesäuertem Wasser fortgesetzt, und hierin fanden sich immer äusserst geringe Mengen von gelöstem Chlorid. Schliesslich wurde der gesamte Niederschlag in den Goochtiegel gebracht, erst bei 100° und dann bei 150° getrocknet und gewogen und, nachdem er von dem anhaftenden Asbest befreit war, in einem Porzellan- oder Quarztiegel geschmolzen und wieder gewogen. Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Wägung betrug höchstens 0,01 % des Gesamtgewichts, aber auch hierfür wurde eine Korrektur angebracht. In den Filtrierflüssigkeiten wurden noch etwa durchgegangene Asbestfäserchen bei mehreren Versuchen bestimmt, aus den erhaltenen Zahlen ein Mittel gezogen und auch dies bei der Berechnung nicht ausser Acht gelassen. Mit welcher Vorsicht und Sorgfalt Richards und Wells zu Werke gingen, lässt sich daraus ersehen, dass sie sogar durch Versuche feststellten, wieviel Partikel Glas sich beim Aufsetzen und Entfernen des eingeschliffenen Glasstopfens von diesem und vom Fällungskolben loslösten. Bei hundertmaligem Auf- und Absetzen fanden sie in der im Kolben befindlichen Flüssigkeit 0,2 *mg* Glaspulver, was natürlich absolut keinen Einfluss auf das Endergebnis ausübt, da bei jedem Versuche der Stopfen nicht mehr als 12 mal abgenommen wurde.

Das Resultat der auf diese Weise angestellten Bestimmungen ist in der folgenden Tabelle enthalten.

Das Verhältnis der Chloride von Natrium und Silber.

Gew. NaCl	Gew. AgCl	100 Teile AgCl sind äquival. Teilen NaCl
[illegible]	5,03143	40,781
[illegible]	13,65609	40,779
[illegible]	10,25176	40,779
[illegible]	11,14695	40,779
[illegible]	4,84196	40,778
[illegible]	9,74547	40,782
[illegible]	16,41725	40,780
[illegible]	7,07955	40,778
[illegible]	13,65833	40,780
[illegible]	14,36693	40,781
[illegible]	109,18972	Mittel: 40,780

Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Natriums, unter der [illegible] dass das des Silbers = 107,930, das des Chlors = 35,455 [illegible] eine Zahl, die um 0,14 % niedriger ist, als die von [illegible].

Das zweite Verfahren, das die Verfasser bei ihrer Bestimmung des Atomgewichts des Natriums anwandten, bestand in der Ermittelung des Verhältnisses von Natriumchlorid zu Silber, oder vielmehr der Menge Silber, die nötig ist, um aus der Lösung einer gewogenen Menge Chlornatrium das Chlor auszufällen. Das geschieht natürlich am besten auf [illegible] Wege, und wenn hierbei auch eine grosse Menge [illegible], die bei gewichtsanalytischen Bestimmungen zu Fehlerquellen [illegible] kommen, so bietet doch die Feststellung des Endpunktes der Titration grosse Schwierigkeiten, und es ist nur nach vielen [illegible] gelungen, diese zu überwinden.

[illegible] entweder so gearbeitet, dass er die Grenze zwischen dem [illegible] von Chlornatriumlösung und dem von Silberlösung als [illegible], oder dass er titrierte, bis die überstehende Flüssigkeit [illegible] die gleiche Opaleszenz zeigte.

Nach [illegible] Verfahren führten Richards und Wells 8 Bestimmungen aus und erhielten als Mittel 23,032 für das Atomgewicht des Natriums. Sie waren sich aber wohl bewusst, dass sie damit die

gewünschte Genauigkeit noch nicht erreicht hatten, und wandten ihre Aufmerksamkeit bei der weiteren Untersuchung hauptsächlich den Opaleszenzerscheinungen bei der Fällung von Spuren Silberchlorid zu, da dessen Löslichkeit gerade auf das Endergebnis der Titration einen grossen Einfluss ausüben kann. Sie bedienten sich hierbei wieder des Nephelometers und fanden, dass es vor allem notwendig ist, die Beobachtungsflüssigkeit in demselben längere Zeit stehen zu lassen, da erst nach mehreren Stunden die Fällung des gelösten Chlorsilbers vollständig ist, und erst die dann angestellten Vergleiche Anspruch auf Richtigkeit machen können.

Nachdem dies festgestellt war, gestaltete sich das definitive Verfahren, wie folgt:

Ein gewogenes Quantum reinsten Silbers wurde in verdünnter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,20) gelöst und bis auf etwa $^1/_5$-normal verdünnt. Dann wurde eine äquivalente Menge Kochsalz geschmolzen, der beim Schmelzen eintretende Verlust, wenn er ein Milligramm überstieg, durch gut getrocknetes Salz ersetzt, das Ganze in Wasser gelöst und auch auf etwa $^1/_5$-normal gebracht. Die Lösungen wurden unter Ausschluss von Licht mit Anwendung der nötigen Vorsichtsmafsregeln gemischt und der Überschuss der einen oder der anderen Substanz durch die Bestimmung der Opaleszenz der überstehenden Flüssigkeit mit Hilfe des Nephelometers ermittelt, nachdem noch konstatiert war, dass die höchste Differenz zwischen dem gefundenen und dem wahren Wert nicht mehr als 0,02 *mg* Silber betragen konnte.

Bei 10 derartig ausgeführten Bestimmungen ergaben sich folgende Zahlen:

Das Verhältnis von Natriumchlorid zu Silber.

Gewicht des Salzes im Vakuum	Beob. Gewicht des Silbers im Vakuum	Richtig. Gew. v. reinst. Silber im Vakuum	100,000 Teile Silber sind äquiv. x Teilen NaCl. x =
3,96051	7,30923	7,30896	54,187
2,32651	4,29371	4,29355	54,186
5,36802	9,90736	9,90699	54,184
4,00548	7,39237	7,39210	54,186
4,69304	8,66133	8,66101	54,186
3,27189	6,03864	6,03842	54,185
5,08685	9,38830	9,38795	54,185
3,66793	7,76977	6,76952	54,183
5,48890	10,13030	10,12993	54,185
3,55943	6,56933	6,56909	54,185
41,42856		76,45752	54,185

Berechnet man aus dem Mittel dieser Bestimmungen unter Anwendung derselben Atomgewichtszahlen für Chlor und Silber wie oben den Wert für das Atomgewicht des Natriums, so erhält man 23,027, eine Zahl die um 0,010 höher ist als die oben ermittelte. Die Verfasser waren sich aber keiner aus ihren Untersuchungen stammenden Fehlerquelle bewusst, die eine so grosse Differenz hätte erklären können. Sie wiesen direkt nach, dass die von Stas erhaltene höhere Zahl ihren Grund in der Unrichtigkeit seiner Untersuchungen hatte, und kamen schliesslich nach langer Überlegung zu der Annahme, dass die bisher angenommene Zahl für das Atomgewicht des Chlors nicht der Wirklichkeit entspräche. Sie wandten sich daher der Aufgabe zu, auch hierüber Klarheit zu schaffen, stellten aber vorher noch durch einwandsfreie Versuche fest, dass, wenn, statt wie vorher an der Luft, im Vakuum geschmolzenes Chlornatrium angewandt wurde, keine andere Zahl resultierte. Als Mittel von 2 Versuchen zur Bestimmung des Verhältnisses von Natriumchlorid zu Silber erhielten sie so die Zahl 54,187, die mit der früher gefundenen 54,185 fast identisch ist und für die Richtigkeit derselben spricht.

Dass bei der Arbeit von Stas über das Atomgewicht des Chlors Fehler mit untergelaufen sind, ist schon deshalb nicht so ganz unwahrscheinlich, als sich ja auch die gleichzeitig von ihm ausgeführte Bestimmung des Atomgewichts des Jods als unrichtig erwiesen hat.

Richards und Wells bedienten sich der Synthese des Silberchlorids zur Kontrolle der Stas'schen Untersuchungen, eine Methode, welche dieser auch angewandt hatte, und in welcher allein die Differenz zwischen den oben erhaltenen beiden Zahlen für das Atomgewicht des Natriums begründet sein konnte.

Die erste Art und Weise, wie Stas diese Synthese ausführte, hielt er selbst nicht für ganz einwandsfrei; bei der zweiten benutzte er grosse Glaskugeln, die doch wahrscheinlich durch starke Säuren oder Chlorid angegriffen wurden, und schliesslich war er selbst bei einem Versuche von der absoluten Reinheit seines Silbers nicht ganz überzeugt. Das sind alles Tatsachen, die die Verfasser in der Annahme bestärkten, unter Vermeidung aller dieser Fehler und Anwendung der nötigen Vorsichtsmafsregeln eine dem wahren Atomgewicht des Chlors näher kommende Zahl zu finden, als die von Stas ermittelte.

Drei Forderungen müssen unbedingt erfüllt sein, um dies zu erreichen, erstens die Reinheit des Silbers, zweitens die restlose Überführung desselben in Chlorid, drittens die Reinheit des erhaltenen Chlorsilbers.

Die erste Forderung war schon beim Natrium erfüllt.

Bei der Überführung des Silbers in Chlorsilber handelte es sich hauptsächlich darum, alle nur irgendwie möglichen Fehlerquellen festzustellen.

Verfahren wurde wie folgt: Die etwa $^1/_5$-normale Lösung einer bestimmten Menge Silber wurde mit $^1/_5$-Normal-Salzsäure im Überschuss gefällt, durch einen Goochtiegel filtriert, erst dreimal mit verdünnter Salzsäure dann mit destilliertem Wasser dekantiert, gewaschen, getrocknet, gewogen, im Porzellan- oder Quarztiegel geschmolzen und wieder gewogen. Die Gefahr der Okklusion von Alkalisalzen im Niederschlag ist hier durch die Abwesenheit derselben ausgeschlossen, ein Umstand der für die Richtigkeit der bei dieser Synthese erhaltenen Zahlen schwer in's Gewicht fällt.

Dagegen kamen zu den schon oben bei der Bestimmung von Silberchlorid besprochenen beiden Korrekturen, dem Gewicht der in das Filtrat gelangten Asbestfäserchen und dem beim Schmelzen fortgehenden Wasser noch 5 andere hinzu, die wiederum zeigen, wie sehr die Verfasser bestrebt waren, jeder nur irgendwie erdenklichen Fehlerquelle nachzugehen und ihren Einfluss auf das Resultat ihrer Untersuchung auszuschalten.

Zunächst hafteten den durchgegangenen Asbestfäserchen auch minimale Spuren Niederschlag an, aus dem sich beim Glühen mit Filtrierpapier das Chlor verflüchtigte. Das zurückbleibende Silber wurde dann nach dem Auflösen mit $^1/_{100}$-Normal-Sulfocyanatlösung titrimetrisch bestimmt. Jedoch nur einige Mal erwies sich die Menge desselben so gross, dass eine Korrektur dafür angebracht werden musste.

Dann wurde die Löslichkeit von Chlorsilber, das auch gegen verdünnte Salzsäure nicht ganz indifferent ist, bestimmt, und zwar nach Eindampfen der Filtrate von den durchgegangenen Asbestfäserchen, mit Hilfe des Nephelometers. Sie ergab sich zu 1 : 30000000 als Mittel aus 5 Versuchen. Hierbei ist aber nicht ausgeschlossen, dass die gefundenen Spuren als mikroskopisch kleine Teilchen durch das Filter gegangen waren, so dass in diesem Falle von einer Löslichkeit eigentlich nicht die Rede sein kann.

Der dritten Fehlerquelle, dass nämlich während des Schmelzens des Chlorsilbers Chlor entweichen könne, begegneten Richards und Wells, indem sie in einem Gewisch von Chlor und Chlorwasserstoffgas schmolzen, und zwar in einem Quarzgefäss, das sie, während die Schmelze noch flüssig war, vor dem Erkalten in schräger Stellung hin- und herwendeten, so dass dieselbe viel mit Luft in Berührung kam und weder Chlor noch Chlorwasserstoffgas von ihr eingeschlossen werden konnte. Es resultierte dann immer ein vollkommen durchsichtiges, farbloses Chlorsilber, ein besonderes Zeichen für die Reinheit desselben.

Die Befürchtung, dass sich Chlorsilber beim Schmelzen verflüchtige, wurde durch die Tatsache beseitigt, dass es auch nach mehrmaligem Schmelzen ein konstantes Gewicht beibehält.

Schliesslich konnte noch ein Fehler dadurch bedingt werden, dass durch ein beim Schmelzen häufig vorkommendes Spritzen Verluste an Substanz eintreten. Das wurde zunächst dadurch vermieden, dass der Tiegel während des Erhitzens mit einem gewogenen Deckel bedeckt wurde. Um nun aber auch die Absorption von Luft in der Schmelze, die eventuelle Ursache des Spritzens, auszuschalten, wurde im Vakuum geschmolzen, und zwar in Porzellanschiffchen, denen gleiche Porzellanschiffchen als Deckel dienten.

Hier lassen die Verfasser einige vorläufige Versuche folgen, bezüglich deren und der sie betreffenden Bemerkungen ich auf das Original verweise. Die definitiven Bestimmungen wurden auf folgende Art ausgeführt. Ein gewogenes Quantum Silber wurde in einer Quarzschale mit darauf passendem Uhrglas, deren Gewicht ebenfalls bestimmt war, in Salpetersäure gelöst. Das Ganze befand sich bis zur gänzlichen Auflösung in einem geschlossenen Exsikkator, dessen Wände mit Wasser befeuchtet waren. Dann wurde die an dem Uhrglase hängende Flüssigkeit in die Quarzschale gespritzt und auch das am Exsikkator haftende Wasser auf Silbernitrat geprüft. Die grösste Menge, die bei verschiedenen Versuchen hierbei gefunden wurde, betrug 0,02 *mg*.

Durch Überleiten von Salzsäuregas über die Lösung in der Quarzschale wurde das Chlorsilber gefällt und durch Rühren bewirkt, dass der Niederschlag zu Boden sank. Darauf wurde in der Quarzschale eingedampft und nach Bedecken mit einem gewogenen Deckel geschmolzen.

Zur Vermeidung von Verunreinigung durch die Verbrennungsgase war die Quarzschale in einen grossen Porzellantiegel gestellt worden. Während des Schmelzens wurde in die Quarzschale Chlor und Salzsäure-

gas geleitet, um vielleicht noch vorhandene Spuren Silbernitrat in Chlorsilber überzuführen. Diese beiden Gase wurden dann vor dem Erkalten durch Luft ersetzt. Schliesslich wurde nach Anbringung aller Korrekturen das Quarzgefäss wieder gewogen. Das eben beschriebene Verfahren hat den grossen Vorteil, dass die Substanz während der ganzen Dauer desselben in demselben Gefäss verbleibt, so dass Verluste durch Filtrieren oder durch Überführen von einem Gefäss in's andere ausgeschlossen waren. Die erhaltenen Resultate aus 10 Bestimmungen, von denen 7 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8) nach der Filtrationsmethode und 3 (7, 9, 10) nach der zuletzt beschriebenen Methode ausgeführt sind, gibt die folgende Tabelle.

Synthese von Silberchlorid. (Endreihe.)

No.	Beobachtet. Gewicht des Silbers im Vakuum	Erstes angenähertes Gewicht von AgCl im Vakuum	Korrektionen am AgCl: Asbestrückstand (zu addieren)	Verlust beim Schmelzen (zu addieren)	Zunahme an Chlor (zu addieren)	Löslichkeitskorrektur (zu addieren)	Korrigiertes Gewicht von AgCl im Vakuum	Teile AgCl, die von 100,000 Tln. Ag geliefert werden
	g	g	mg	mg	mg	mg	g	%
1	7,24427	9,62517	0,16	0,40	0,09	0,06	9,62508	132,865
2	8,30502	11,03312	1,10	0,14	0,67	0,09	11,03484	132,870
3	7,29058	9,68547	1,22	0,12	0,09	0,09	9,68676	132,867
4	8,58472	11,40578	0,57	0,32	0,02	0,09	11,40614	132,866
5	8,01318	10,64632	0,34	0,32	0,05	0,09	10,64648	132,862
6	9,77160	12,98283	0,74	0,37	0,02	0,13	12,98335	132,868
7	7,98170	10,60528	—	—	—	—	10,60528	132,870
					Mittel von 7 Versuchen:			132,867
8	11,49983	15,27978	0,44	0,66	0,03	0,05	15,27964	132,868
9	6,25318	8,30834	—	—	—	—	8,30834	132,866
10	7,72479	10,26360	—	—	—	—	10,26360	132,866
					Mittel von 3 Versuchen:			132,867
Gesamtergebnis:	**82,66887**						**109,83951**	132,867
					Endgültiger Mittelwert:			**132,867**

Bei den ersten 7 Bestimmungen war das Chlorsilber an der Luft geschmolzen, bei den letzten 3 im Vakuum; die vollständige Übereinstimmung der dabei erhaltenen Zahlen zeigt, dass dieser Umstand keinen Einfluss auf das Resultat ausübt.

Zieht man das Mittel aus den nach der Filtrationsmethode erhaltenen Zahlen, so ergibt sich 132,8666, aus den Versuchen ohne Überführung von Substanz 132,8673, also auch hier wieder fast vollkommene Übereinstimmung.

Der von den Verfassern nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Fehler beläuft sich auf 0,0005 und, da die wahrscheinlichen Fehler immer das Resultat in der Weise beeinflussen, dass es zu niedrig wird, halten Richards und Wells 132,867 für die Zahl, die in Wirklichkeit angibt, wie viel Teile Chlorsilber aus 100 Teilen reinstem Silber entstehen.

Unter der Annahme, dass das Atomgewicht des Silbers = 107,920 ist, welcher Wert auch von Clarke für wahrscheinlicher gehalten wurde als 107,930, ergibt sich nun das Atomgewicht des Chlors zu 35,470, also eine um 0,05 % höhere Zahl als die von Stas gefundene. Berechnet man hiermit das nach den zwei oben beschriebenen Verfahren ermittelte Atomgewicht des Natriums, so resultiert nach dem ersten 23,004, nach dem zweiten 23,007; die letztere Zahl ist wohl die richtigere, weil sie aus dem Verhältnis von Natriumchlorid zu Silber hervorgegangen ist, bei dessen Feststellung eine aus der Okklusion von Natriumnitrat in dem gewogenen Niederschlag stammende Fehlerquelle, die bei dem ersten Verfahren nicht ganz ausgeschlossen ist, vermieden wurde. Deshalb berechnen Richards und Wells das Mittel aus den beiden Zahlen zu 23,006. Benutzt man für das Atomgewicht des Silbers die Zahl 107,930, so ändert sich die Zahl für das Atomgewicht des Chlors in 35,473 und für das des Natriums in 23,008, bei letzterer beträgt die Differenz mit der Stas'schen Zahl — 0,2 %.

Der Einfluss, den die Änderung dieser Werte auf eine Menge anderer Atomgewichte ausübt, ist so gross dass die Verfasser selbst raten, ihre Bestätigung durch weitere Arbeiten, die sie selbst schon zum Teil in Angriff genommen haben, abzuwarten, ehe man an eine Neuberechnung der Atomgewichtstabelle auf Grund dieser Zahlen herangeht. Die Zusammenfassung, die Richards und Wells am Schluss ihrer Arbeit geben, lasse ich in der in der Zeitschrift für anorganische Chemie enthaltenen, wörtlichen Übertragung von J. Koppel folgen.

1. Natriumchlorid, aus vielen Quellen und in sehr verschiedener Weise gereinigt, gab immer dasselbe Äquivalentgewicht.

2. Schmelzen des bereits in Luft geschmolzenen Salzes im Vakuum bedingte keine Veränderung des Äquivalentgewichtes.

3. Das aus wässerigen Lösungen gefällte Silberchlorid okkludiert immer Spuren anderer vorhandener Substanzen, welche nicht immer entfernt werden können. Bei der Fällung müssen demnach sehr verdünnte Lösungen benutzt werden.

4. Die Bedingungen, die die Okklusion und die Abgabe dieser Verunreinigungen beherrschen, wurden sorgfältig studiert, wobei sich zeigte, dass Stas' Methode, festes Salz in eine Silberlösung zu werfen, Okklusion des Salzes bedingt. Viele wichtige Überlegungen für alle genauen chemischen Untersuchungen wurden angeführt.

5. Ein sorgfältiges Studium der Löslichkeit des Silberchlorids wurde ausgeführt und die bei der Benutzung des Nephelometers zur Bestimmung von Spuren von Chlor und Silber erforderlichen Vorsichtsmafsregeln festgestellt.

6. Geschmolzenes Silberchlorid enthält wahrscheinlich Spuren von gelöster Luft, jedoch nicht so viel, dass dadurch das Gewicht beeinflusst werden könnte, denn beim Schmelzen im Vakuum findet kein merklicher Gewichtsverlust statt.

7. Die schwierigste Frage bei der Reinigung des Silbers ergab sich bei den Versuchen zur Entfernung der eingeschlossenen Mutterlauge ohne gleichzeitige Einführung anderer Verunreinigungen. Schmelzen auf reinem Kalk, zuerst in reinem Wasserstoff und dann im Vakuum, ist die sicherste Methode. Stas' Silber muss wenigstens so viel Sauerstoff enthalten haben, wie Dumas angibt.

8. Bei 10 Versuchen gaben 44,5274 *g* Natriumchlorid 109,1897 *g* Silberchlorid.

9. Bei 12 anderen, von diesen ganz abweichenden Versuchen zeigte sich, dass 49,5007 *g* Natriumchlorid 91,3543 *g* reinstem Silber äquivalent waren.

10. Bei 10 anderen, von den vorhergehenden ganz verschiedenen Versuchen gaben 82,6689 *g* des reinsten Silbers 109,8395 *g* Silberchlorid. Bei dieser Reihe wurden 2 ganz verschiedene Synthesenmethoden benutzt, und das Silber entstammte sehr verschiedenen Quellen; diese Unterschiede jedoch hatten keinen Einfluss auf das Resultat.

11. Nimmt man das Atomgewicht des Silbers zu 107,920 an, so hat nach den angeführten Versuchen

das **Natrium** das Atomgewicht **23,06**
und **Chlor** das Atomgewicht **35,470.**

12. Durch diese Änderungen wird die zweite Dezimale vieler anderer Atomgewichte beeinflusst, insbesondere werden einige kleine Anomalien, die man früher bei Untersuchungen in Harvard festgestellt hatte, durch sie erklärt, und das aus Ammoniak berechnete Atomgewicht des Stickstoffes wird dem von Avogadro's Regeln geforderten näher gebracht. An anderen Stellen jedoch erscheinen andere Anomalien, und es ist klar, dass viele neue Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt werden müssen, um sie zu erklären, wobei besondere Aufmerksamkeit auf bisher nicht beachtete Fehlerquellen, besonders auf die Okklusion, gerichtet werden muss.

Über die Kohlensäure-Bestimmung in Wassern.

Von

Dr. G. Bruhns.

Bei der Ausführung zahlreicher technischer Wasseranalysen machte sich der Mangel der vom analytischen Standpunkte so vorzüglichen Pettenkofer'schen Kohlensäure-Bestimmung mit Kalkwasser empfindlich geltend, welcher darin liegt, dass die gemischten Flüssigkeiten bis zum vollständigen Kristallinischwerden und Absetzen des Niederschlages von Kalziumkarbonat ruhig stehen bleiben müssen, weil bei der Filtration eine Veränderung des Filtrates durch die Kohlensäure der Luft eintritt, indem sich nochmals Kalziumkarbonat ausscheidet und ein zu hohes Resultat gefunden wird.

Dieser Mangel hat auch bereits frühzeitig Beachtung gefunden. Knapp[1]) versuchte schon 1871, offenbar hierzu veranlasst durch einen Aufsatz von Mohr[2]) aus dem Jahre 1864, die direkte Titrierung des Gemisches, also ohne Filtration des entstandenen Niederschlages, dadurch zu ermöglichen, dass er das Kalkwasser durch Barytwasser ersetzte.

Aus Mohr's Versuchen direkter Titrierung von Mischungen kohlensäurehaltiger Flüssigkeiten mit Barytwasser, zum Beispiel seiner Bestimmung der »halbgebundenen« Kohlensäure im Natrium- und Kaliumbikarbonat, schien nämlich hervorzugehen, dass der ausgeschiedene kohlensaure Baryt nicht alkalisch reagierte und von verdünnter Oxalsäure nicht angegriffen würde, dass also die Titration durch seine Anwesenheit nicht gestört würde.

Dies fand Knapp auch bestätigt, und eine entsprechende Angabe ist späterhin auch in das Werk von Tiemann-Gärtner[3]) über-

---

1) Ann. Chem. Pharm. **158**, 112—115; diese Zeitschrift **10**, 361.

2) Diese Zeitschrift **3**, 4—9.

3) 4. Auflage, S. 246.

[illegible]

[illegible] verkennbare Zeichen, dass jeder hinzugesetzte Tropfen [illegible] den Baryumkarbonatniederschlag angreift, und die Umsetzung in Baryumoxalat und freie Kohlensäure und weiterhin die Bildung von Baryumbikarbonat aus dem Niederschlage fast momentan stattfindet. Denn freie Kohlensäure reagiert gegen Lackmus sauer, Baryumoxalat neutral.

Baryumbikarbonat und Baryumkarbonat aber — kräftig alkalisch! Dass dieser Farbenumschlag bis zum Ende fast gleichmäfsig schnell vor sich geht, lässt sich wohl gerade durch die unterstützende Wirkung der zuerst frei werdenden Kohlensäure erklären, die aus dem Baryumkarbonat sofort Bikarbonat bildet, welches leichter als das Baryumkarbonat in Wasser löslich ist.

Bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator verläuft der Prozess wesentlich anders; es wird nicht viel mehr Oxalsäure verbraucht, als der tatsächlich übrig gebliebenen Menge freien Baryts entspricht, jedoch stets ein gewisser Überschuss im Vergleich zu der Titration nach vorheriger Trennung des Baryumkarbonatniederschlages von der Flüssigkeit, und es bleibt eine schwache Rosafärbung des Phenolphtaleïns zurück, welche durch einen bis zwei Tropfen $^{n}/_{10}$-Säure nicht, wie es unter normalen Umständen der Fall wäre, vollständig zu beseitigen ist.

Der Grund dieses annähernd, aber keineswegs genau richtigen Ausfalls der Titration liegt natürlich nicht darin, dass nun auf einmal das Baryumkarbonat von der Oxalsäure nicht angegriffen würde, sondern vielmehr in der Empfindlichkeit des Phenolphtaleïns gegen Kohlensäure und Bikarbonate. Sobald nämlich durch einen geringen Mehrzusatz von Säure aus dem Baryumkarbonat Kohlensäure frei wird und diese fernere Anteile des Baryumkarbonats in Bikarbonat verwandelt, wird das Phenolphtaleïn entfärbt und somit scheinbar das Ende der Reaktion erreicht. Da aber hierzu stets ein gewisser Überschuss von Oxalsäure im Verhältnis zu dem anwesenden Baryumhydroxyd zugesetzt sein muss, weil sonst Kohlensäure nicht frei wird und Bikarbonat nicht entstehen kann, so leuchtet ein, dass die Resultate theoretisch richtig nicht ausfallen können, vielmehr stets zu wenig halbgebundene Kohlensäure in dem Untersuchungsobjekt gefunden werden wird.

In diesem Sinne sind auch die von Mohr (a. a. O.) beschriebenen Versuche mit Natrium- und Kaliumkarbonat als beweisend nicht zu bezeichnen. Die Beschreibung Mohr's ist leider eine so oberflächliche, dass zum Beispiel nicht ersichtlich ist, welcher Indikator verwendet wurde. Es ist jedoch anzunehmen, dass es Kurkumapapier war, weil dieses zu Anfang des Aufsatzes bei der Beschreibung der Pettenkoferschen Methode erwähnt wird. Lackmus kann es jedenfalls nicht gewesen sein, denn sonst wären die Resultate gänzlich anders ausgefallen, und Phenolphtaleïn war zu jener Zeit noch nicht bekannt. Kurkuma aber verhält sich ähnlich wie Phenolphtaleïn, indem es durch einfach kohlen-

saure Salze gebräunt, durch doppelt kohlensaure und freie Kohlensäure dagegen nicht verändert wird.

Da Mohr sich auch mit einem sehr bescheidenen Grad von Genauigkeit bei den besprochenen Analysen begnügt, so trifft ihn allerdings nicht der Vorwurf, unrichtig gearbeitet zu haben, aber jedenfalls muss der theoretische Schluss, welcher stillschweigend von Mohr und Knapp, ausdrücklich aber in dem Tiemann-Gärtner'schen Werke, aus diesen Versuchen gezogen wird, als durchaus falsch bezeichnet werden.

Derselbe Irrtum über die Reaktion und die Angreifbarkeit durch verdünnte Oxalsäure waltet auch bei dem kristallinischen Kalziumkarbonat ob.

Man kann sich durch den einfachsten Versuch leicht überzeugen, dass sowohl kohlensaurer Baryt als kristallinischer kohlensaurer Kalk im frisch gefällten wie im getrockneten und wieder aufgeschwemmten Zustande alkalisch reagieren, und zwar auch gegen Phenolphtaleïn, wofern man zu der Probe gänzlich kohlensäurefreies destilliertes Wasser verwendet. Gewöhnliches, aus Brunnenwasser ohne feste alkalische Zusätze destilliertes Wasser enthält stets, und meistens sehr beträchtliche Mengen Kohlensäure[1]; es bildet daher aus dem Karbonat sofort Bikarbonat, welches Phenolphtaleïn nicht rötet, und so kann leicht ein Irrtum entstehen. Lackmus wird auch von Bikarbonat gebläut, und somit reagieren Baryumkarbonat und kristallinisches Kalziumkarbonat gegen Lackmus auch dann stark alkalisch, wenn man die Aufschwemmung in kohlensäurehaltigem Wasser, ja sogar in Wasser, welches man vorher mit einer starken Säure angesäuert hat, vornimmt, nur tritt dann der Umschlag von der sauren zu der alkalischen Reaktion erst nach einiger Zeit und beim Umrühren ein.

Dass ein so grosser Irrtum bezüglich der Reaktion und Säurelöslichkeit der Erdalkalikarbonate sich jahrzehntelang, wie es scheint ohne Widerspruch zu finden, behaupten und selbst in ein grosses Spezialwerk Eingang finden konnte, ist gewiss sehr merkwürdig, namentlich da schon blosse Überlegung mit einiger Sachkenntnis zu dem entgegengesetzten Resultate führen musste. Denn beide Karbonate sind auch in kohlensäurefreiem Wasser nicht unerheblich löslich (Kalziumkarbonat zu 36 *mg* im Liter, Baryumkarbonat in ähnlichem

---

[1]) Hierauf möchte ich demnächst noch zurückkommen.

Maſsstabe), wie allgemein bekannt sein dürfte, und noch bekannter ist es wohl, dass ihre Löslichkeit durch freie Kohlensäure erheblich gesteigert wird, indem sich Bikarbonate bilden. Wenn also im ersten Augenblick des Zusammentreffens mit verdünnter Oxalsäure nur der geringste Angriff auf das Karbonat stattfindet, so bildet im nächsten Augenblicke schon die frei gewordene kleine Menge von Kohlensäure durch ihre lösende Wirkung auf das übrige Karbonat eine wirksame Unterstützung der Auflösung und Umsetzung, und so muss die Wirkung in immer grösserem Maſsstabe weiter gehen, je mehr Kohlensäure frei wird, bis die Verminderung der Angriffsfläche bei starker Abnahme des Karbonatrestes schliesslich wieder eine Verlangsamung des Prozesses herbeiführt.

Aus dem Vorstehenden geht ferner hervor, dass es bei der Ausführung der Pettenkofer'schen Methode keineswegs genügt, zu warten, bis das amorphe Kalziumkarbonat in kristallinisches übergegangen ist, sondern die Wartezeit muss so weit ausgedehnt werden, bis das kristallinische Kalziumkarbonat sich vollständig an den Wänden und am Boden des Gefässes abgesetzt hat, und die Flüssigkeit frei von Niederschlag geworden ist. Diese Zeit ist aber meistens eine erheblich längere als die Umwandlungszeit, da die Kriställchen von Kalziumkarbonat wegen ihrer Kleinheit oft sehr lange schweben bleiben.

Auch Gasentwickelungen aus dem Wasser, die nicht selten zu beobachten sind, stören die schnelle Absetzung empfindlich und führen namentlich gerade in dem Augenblick, wenn man mit der Pipette nach 12- bis 24-stündiger Ruhe Proben der Mischung entnehmen will, zu einem Aufsteigen von Teilchen des Niederschlages. Hierdurch wird, wie bekannt sein dürfte, die Sicherheit der Titrierung sehr merkbar beeinträchtigt: schon Pettenkofer empfiehlt eine mehrfache Wiederholung dieser Probe! Auch das Werk von Tiemann-Gärtner erwähnt diese Unsicherheit auf Seite 244, Absatz 1.

Den Übergang der amorphen in die kristallinische Form des Kalziumkarbonates kann man mit dem Auge ziemlich genau verfolgen. Die anfangs milchweisse Flüssigkeit verliert schon nach einer halben bis ganzen Stunde ihren bläulichen Schimmer vollständig und erscheint dann eher äusserst schwach gelb gefärbt, namentlich wenn das Wasser noch Spuren von Eisen enthielt. Damit ist die Umwandlung vollzogen, aber die Titration kann noch lange nicht ausgeführt werden, weil der Niederschlag noch grossenteils schwebend verharrt. Auch die Beschleu-

nigung der Umwandlung durch Erhitzen bietet aus dieser Rücksicht nur einen illusorischen Vorteil, wenn auch die Absetzung des kristallinischen Niederschlages dann etwas schneller vor sich geht.

Bei der Verwendung von Barytwasser ist die Sachlage fast genau die gleiche, wie ja Knapp auch schon fand. Eine Reihe von Untersuchungen über die in den Niederschlag übergegangenen und die im Filtrat verbliebenen Kalkmengen hat mir sogar gezeigt, dass in der überwiegenden Zahl der Fälle zwei Drittel und noch mehr des vorhandenen Kalkes ausgefällt werden, so dass also nur ein kleiner Rest Kalk in der Flüssigkeit verbleibt[1]).

Es ist also, wie schon Knapp erkannt, wenn auch bezüglich des kristallinischen kohlensauren Kalkes nicht ganz korrekt begründet hat, leider kein anderer Weg zur Erhaltung richtiger Analysenzahlen gangbar, als das Abwarten, bis der Niederschlag sich vollständig gesenkt hat. Oder man müsste nach Beendigung der Umwandlung des Kalziumkarbonates filtrieren, und zwar unter Abschluss von der Luft. An diesem Punkte haben jedoch bisher die Gedanken der Analytiker anscheinend wie vor etwas Unüberwindlichem halt gemacht. Ist es nun aber wirklich so schwierig, diese Filtration zu vollziehen? Im Nachfolgenden wird sich zeigen, mit welchen einfachen Mitteln sie zu erreichen ist.

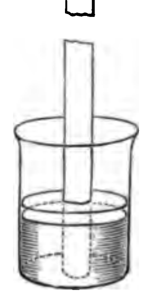
Um eine Flüssigkeit von der Luft abzuschliessen, kann man sich des durch die Aufbewahrung des Kaliums wohlbekannt gewordenen alten Mittels mit Vorteil bedienen: man giesst eine spezifisch leichtere, mit der Flüssigkeit nicht mischbare und chemisch nicht mit ihr reagierende andere Flüssigkeit oben darauf. Für wässerige Lösungen dient hierzu zweckmäfsig nicht verseifbares Öl (flüssige Paraffine): im vorliegenden Falle gebe ich jedoch leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (Benzin, Benzol oder dergleichen) den Vorzug. Benzin zum Beispiel ist billig und gut überall zu haben, an den Geruch ist man neuerdings ohnehin gewöhnt, und bei zweckmäfsiger Benutzung ist auch die Verdunstung eine sehr geringe.

Die Filtration unter Benzinabschluss vollzieht sich in einem einfachen kleinen Apparat. Eine sogenannte Trichterröhre (siehe Figur 21),

1) Die Zahlenbelege hierfür möchte ich, wie überhaupt die umfangreichen analytischen Unterlagen dieser vorläufigen Veröffentlichung, für eine später erscheinende Abhandlung zurücklassen.

deren über dem Glashahn befindliches Gefäss zylindrisch gestaltet ist, und die 100 bis 300 *cc* zu fassen vermag, wird durch etwas bei a eingestopfte Glaswolle oder Watte (auch Asbest, Filz oder ähnliche Materialien können hier dienen) zu einem Filter hergerichtet. Die Röhre wird in senkrechter Stellung an einem Stativ befestigt. In das Gefäss bringt man zuerst das zu untersuchende Wasserquantum mittels einer Pipette (50 bis 200 *cc*, je nach der verfügbaren Menge und der danach zu wählenden Grösse des Apparates) und giesst darauf eine Schicht Benzin von 3 bis 5 *mm* Höhe. Nunmehr fügt man das nötige bestimmte Volumen Kalk- oder Barytwasser ebenfalls aus einer Pipette hinzu, indem man darauf achtet, dass beim Auslaufen die Spitze der Pipette sich eben unterhalb der Benzinschicht befindet.

Fig. 21.



Die Spitze der Pipette wird nach kunstgerechtem Ablaufenlassen der Flüssigkeit sogleich mit einem Tuch gereinigt, um sie von jeder Verunreinigung frei zu halten, die allerdings mehr durch das noch aus ihr nachlaufende Barytwasser (bei senkrechter Aufstellung auf einer Unterlage von Filtrierpapier) als von dem Benzin zu fürchten ist, da letzteres in wenigen Augenblicken verdunstet. In der Flüchtigkeit liegt ein Vorteil des Benzins. Eine mehr als augenblickliche Verunreinigung kann dadurch nicht hervorgerufen werden, selbst wenn es in das Innere der Pipette eindringen sollte. Daher vermag man auch die Flasche, in welcher das Kalk- oder Barytwasser bereitet und aufbewahrt wird, durch eine dünne Benzinschicht mit bestem Erfolge von der Luft abzuschliessen, und man tut gut, die Flasche so niedrig aufzustellen, dass man mit der Pipette von oben aus ihr schöpfen kann. Man führt zu diesem Zwecke die am oberen Ende mit dem Finger verschlossene Pipette schnell durch die dünne Benzinschicht hindurch, öffnet dann erst oben und saugt an bis über die Marke, hält die obere Öffnung während des Heraushebens der Pipette aus der Flasche mit der Zunge verschlossen, schliesst die untere Öffnung mit einem Finger der linken Hand, bewirkt dann wieder den oberen Verschluss durch einen Finger der rechten

Hand, öffnet unten über einem kleinen Ablaufgefäss und putzt in dieser Haltung das untere Ende der Pipette mit einem Tuche ab. Dann stellt man den Inhalt zur Marke ein. Sollte bei unkorrekter Handhabung ein wenig Benzin in die Pipette eingesogen worden sein, was sich aber sehr leicht vermeiden lässt, so stellt man natürlich auf den Spiegel zwischen Barytwasser und Benzin ein. Häufige Kontrollproben haben ergeben, dass die Abmessung trotz geringer Verunreinigung mit Benzin eine völlig genaue bleibt, wenn man so verfährt. Beim Ausblasen der Pipette verflüchtigt sich das Benzin in der nachdringenden Luft und die Wandungen werden wegen der stark alkalischen Reaktion der Flüssigkeit auch nicht »fettig«. Diese Art der Abmessung hat sich mehrere Jahre bei mir bewährt und ist bei weitem sauberer und bequemer als die von Mohr angegebene mit der hoch stehenden Vorratsflasche (a. a. O., Seite 7). Die niedrig stehende Vorratsflasche kann an einen beliebigen Platz gestellt werden, und vor allem wird die an sich [illegible]reiche, aber gegen fortwährende Verschmutzung durch Baryumkarbonat nicht zu schützende Schlauchverbindung vermieden.

Sind nun, wie geschildert, das Wasser und die Kalk- oder Barytlösung in dem Filtrierapparat zusammen gebracht, so rührt man mit einem genügend langen Glasstabe sorgfältig und so vorsichtig um, dass das Filtermaterial nicht emporgerissen wird, die Benzinschicht ruhig bleibt und die Gefässwandungen über dem Benzin nicht von der Mischung befeuchtet werden. Um dieses Rühren bequem ausführen zu können, ist es nötig, ein zylindrisches Gefäss zu wählen; bei einem kugelförmigen, mit Glasstopfen verschliessbaren Scheidetrichter würde man nicht rühren können, sondern schwenken müssen, und das Benzin würde sich mit der Mischung leicht emulgieren, die ganze Wandung würde von der Mischung benetzt und das Filtermaterial möglicherweise gelockert werden. Der Verschluss durch den Glasstopfen des Scheidetrichters ist ohne Wert und sogar lästig, da bei dem Ablaufen des Filtrates ohnehin oben geöffnet werden muss, während ein lose aufgesetzter Korkstopfen Luft einlässt und doch die Verdunstung des Benzins fast vollständig verhütet.

Wenn der Übergang des kohlensauren Kalkes in die kristallinische Form sich vollzogen hat und die oberste Schicht der Mischung anfängt, sich vollständig zu klären, kann die Filtration begonnen werden. Der Glashahn wird so weit als tunlich geöffnet und das Filtrat in einem untergesetzten kleinen Becherglase aufgefangen, in welches man ebenfalls

eine 3 bis 5 *mm* hohe Schicht Benzin gegossen hat. Das Abflussrohr des Apparates muss natürlich bis unter die Oberfläche des Benzins reichen, und das Filtrat ist somit vollständig von der Luft abgeschlossen, es bleibt dauernd klar und kann mit einer Pipette in ähnlicher Weise, wie oben bei der Entnahme der Barytlösung geschildert wurde, aus dem Becherglase zur Titrierung geschöpft werden. Die Grösse des Becherglases wählt man derartig, dass es nicht mehr als die doppelte Menge fasst, die man zur Titrierung zu verwenden pflegt. Man arbeitet dann zweckmäſsig in der Art, dass man durch Regulierung der Hahnstellung die Filtration in demselben Tempo sich vollziehen lässt, wie man die Titration der einzelnen Portionen vorzunehmen vermag. Dies hat den Vorteil, dass bei öfterer Wiederholung derselben Titration, wie man sie zur Erreichung besonderer Genauigkeit vornehmen wird, eine möglichst geringe Höhenschwankung des Flüssigkeitsspiegels im Becherglase eintritt, also eine möglichst geringe Berührung der von dem Filtrat benetzten Wände des Becherglases mit Luft stattfindet. Die hierdurch etwa noch möglich werdenden Fehler sind dann so verschwindend klein, dass sie nicht mehr in Betracht kommen. Selbstverständlich kann man auch zuerst die ganze Filtratmenge in einem grösseren Becherglase sich unter Benzin ansammeln lassen, dann muss man aber jedesmal das Becherglas wechseln, wenn man es leer titriert hat.

Der besondere Vorteil des beschriebenen Apparates besteht nämlich darin, dass er bei der wiederholten Untersuchung ähnlicher, in ihrer Zusammensetzung nicht allzusehr schwankender Wasser (zum Beispiel bei der Betriebskontrolle in Wasserwerken, in Dampfkesselanlagen, in Wäschereien und in vielen anderen Betrieben, wo der Gehalt des Wassers an freier und halbgebundener Kohlensäure eine wichtige Rolle spielt) nicht jedesmal ganz entleert, gereinigt und wieder frisch gefüllt zu werden braucht, sondern, dass man nach möglichst vollständiger Ablassung der zuletzt untersuchten Probe gleich eine neue einfüllen kann, ohne einen in der Praxis bedeutungsvollen Fehler zu begehen, wenn man nur das Mischungsverhältnis zwischen Wasser und Barytlösung stets gleichmäſsig wählt.

Aber noch einen zweiten, und zwar sehr überraschenden Vorteil bietet der Apparat, wenn er auf diese Weise in Dauerbetrieb genommen wird. Während nämlich bei der ersten Fällung eine ebenso lange Zeit bis zum Kristallinischwerden des Niederschlages vergeht, wie man es bisher bei der Methode von Pettenkofer zu beobachten gewohnt war,

[illegible] die Umwandlung [illegible] [illegible] [illegible] wenn man den [illegible] Niederschlag mit der [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] Niederschlagsmenge [illegible].

Diese [illegible] Wirkung habe ich mit den verschiedensten [illegible] [illegible] Wässern, sowie mit künstlichen Mischungen [illegible] [illegible] Maßen [illegible] und stets bewährt gefunden. Sie beruht [illegible] Wirkung des [illegible] Niederschlages auf die Umwandlung des Kalziumkarbonates in den kristallinischen Zustand, [illegible] Kristallisationsanregung.

Der Vorgang erinnert mich an die vor Jahren meist so sehr verachtete, dann allgemein anerkannte und heute in veränderter Form noch übliche Kies- oder Sandfiltration der saturierten Zuckersäfte von Dr. Georg Meyer in Braunschweig, dem es leider nicht vergönnt ist, die verdienten Früchte seiner nützlichen Erfindung zu geniessen. Der Kies wirkt bei seiner Filtration ausscheidend auf den kohlensauren Kalk in den Zuckersäften, welcher durch Zusatz von Kalkhydrat und nachfolgende Einleitung von Kohlensäure entstanden ist, der aber durch den überschüssigen Kalk, welcher noch als Hydrat in Lösung bleiben muss, um ein Sauerwerden der Säfte zu verhüten, und welcher mit dem Zucker eine schwache Zuckerkalklösung bildet, hartnäckig in Auflösung gehalten wird. Der Kies bewirkt die Ausscheidung dieses Kalziumkarbonates, ohne selbst chemisch auf den Zuckersaft einzuwirken, und es schlägt sich der kristallinische kohlensaure Kalk auf ihm nieder, zunächst wahrscheinlich durch die mechanisch bei dem Durchfliessen stattfindende Reibung des Saftes an seiner rauhen Oberfläche oder dieser anhängender Spuren von kohlensaurem Kalk, im weiteren Stadium aber wohl viel wahrscheinlicher durch eine ähnliche Kristallisationsanregung seitens des vorher ausgeschiedenen kohlensauren Kalkes, wie solche in dem oben beschriebenen kleinen Filtrationsapparate in so ausserordentlich augenfälliger Weise stattfindet.

Da der einmal eingearbeitete Apparat solche besonders wertvollen Eigenschaften besitzt, so wird man ihn möglichst lange ohne Erneuerung seines Inhaltes zu benutzen suchen. Es kommt also darauf an, die Filtrationsfähigkeit zu erhöhen, und hierzu dient zweckmäfsig die weitere Einlegung solcher Körper, welche die Bildung einer dichten und festen Schicht aus dem Niederschlage möglichst verhindern. Man kann Asbest-

fasern, Glaswolle, Watte, Papierbrei und andere faserige Stoffe verwenden, welche man vorher mit Barytwasser digeriert oder kocht, um sie dagegen indifferent zu machen. Einen Teil dieser eingepackten Stoffe beschwert man mit einem gewichtigen Gegenstande, der von Barytwasser nicht angegriffen wird, zum Beispiel einem Stück Wismutmetall, einen anderen Teil lässt man lose auf dieser Unterlage liegen, um ihn bei dem Umrühren der Mischung zur Schwebe zu bringen und die Wirkung des ihm anhängenden Niederschlages zu verstärken, sowie weitere Mengen von Niederschlag auf ihm zu fixieren. Am besten wird das Filter auf die Dauer wirken, wenn der bei der ersten Beschreibung erwähnte kleine Filtrationsbausch bei a überhaupt nicht mit dem Niederschlage in Berührung kommt, sondern alles schon von den oberen Lagen festgehalten wird. Der Apparat bleibt dann sehr lange Zeit durchlässig. Wird die angesammelte Niederschlagsmenge zu gross, so kann man leicht auch einen Teil davon ausgiessen oder abheben.

Neuerdings habe ich die Beobachtung gemacht, dass Watte und Asbest (welche ich bis dahin vorwiegend als Filtermaterial verwendete) selbst bei längerem Gebrauch die störende Eigenschaft bewahren, dem sie unmittelbar umgebenden Anteile der Flüssigkeit geringe Mengen von Baryt zu entziehen, so dass die Titration des ersten Filtrates niedrigere Werte gibt, als die der nachfolgenden Anteile. Ausserdem bleibt eine erhebliche Menge Flüssigkeit in diesen Stoffen wie in einem Schwamm aufgesogen und stört die nachfolgende Analyse.

Weit günstiger arbeitet man mit gut zerteiltem Papierbrei, den man sich selbst herstellt, indem man ein kleines Stück Filtrierpapier, etwa 5 bis 10 *cm* im Quadrat, je nach der Grösse des Apparates, bis zur völligen Zerfaserung mit Wasser schüttelt. Das zur Beschwerung dienende Metallstück ist hierbei fortzulassen.

Lässt man den kleinen, bei a festgestopften Asbest- oder Wattepfropfen, welcher unschädlich ist, im Apparat und giesst den Papierbrei darauf, so wird dieser durch eine im Ablaufrohr hängende Flüssigkeitssäule fast ganz trocken gesaugt, die entstandene Papierschicht lässt aber, wenn die Saugwirkung nicht zu stark ist, das Benzin, welches sich über der Flüssigkeit befindet, nicht durch. Die Filtration kommt somit von selbst zum Stillstande, im Ablaufrohre verbleibt eine Flüssigkeitssäule und Luft dringt nicht in sie ein, was für die weitere Handhabung von Vorteil ist. Es gelingt ferner auf diese Weise, nachdem man nunmehr den Papierstoff mit dem Gemisch von Wasser und Barytlösung im

Apparat durch gutes Umrühren zu einem gleichmäfsigen dünnen Brei verrührt hat, die Flüssigkeit hieraus durch Öffnen des Ablaufhahnes bis auf einen ganz geringen Rest abzufiltrieren, ohne dass man den Apparat fortwährend beaufsichtigen müsste.

Hat der Apparat längere Zeit leer und offen an der Luft gestanden und ist das Benzin verdunstet, so beobachtet man, dass bei den ersten danach ausgeführten Analysen etwas zu niedrige Titrationen auftreten, also zu viel halbgebundene Kohlensäure gefunden wird. Diese Erscheinung ist mir lange Zeit rätselhaft gewesen, bis ich durch die Beobachtung, dass dünne Lösungen kohlensaurer Alkalien aus der Luft begierig Kohlensäure aufnehmen und Bikarbonate bilden, auf die richtige Spur geführt wurde. Auch Lösungen von Kalziumkarbonat und Baryumkarbonat teilen diese anscheinend noch wenig bekannte Eigenschaft, ferner auch die festen Erdalkalikarbonate im angefeuchteten Zustande. Da die Monokarbonate Phenolphtaleïn röten, die Bikarbonate aber nicht, so lässt der Vorgang sich leicht sichtbar machen, wenn man eine stark verdünnte, durch Phenolphtaleïn gerötete Karbonatlösung der Luft aussetzt, indem die Rötung sich allmählich verliert. Durch Erhitzen kann die Färbung wieder hervorgerufen werden, beim Abkühlen und Stehenlassen verschwindet sie wieder, und diesen Wechsel kann man beliebig oft, auch zum Beispiel mit einer Aufschwemmung von Baryumkarbonat oder Kalziumkarbonat erzielen. Bei Abschluss der Luft dagegen bleibt die Rötung bestehen[1]).

Der Apparat kann beliebig lange und in beliebigem Zustande stehen bleiben ohne seine Wirkung zu verlieren. Die Beschleunigung der

[1]) Diese Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft durch Karbonatlösungen ist um so bemerkenswerter, als bekanntlich Bikarbonatlösungen das entgegengesetzte Verhalten zeigen, also Kohlensäure verlieren, und zwar auch in starker Verdünnung. So verliert auch das Kalziumbikarbonat im Brunnenwasser durch langes Stehen des Wassers an der Luft Kohlensäure, und zwar auch ohne Mitwirkung von Pflanzen, dagegen nimmt das im gekochten Wasser enthaltene Kalziumkarbonat aus der Luft Kohlensäure auf. Der Gleichgewichtszustand liegt also zwischen Monokarbonat und Bikarbonat, eine Verschiebung desselben tritt offenbar leicht ein, je nachdem Einflüsse nach der einen oder nach der anderen Richtung auf das Wasser einwirken, und es ist nicht schwer vorstellbar, dass die durch die Karbonate vermittelte Eigenschaft des Wassers, leicht Kohlensäure abgeben wie aufnehmen und im letzteren Falle chemisch binden zu können, in der Natur von mannigfacher Bedeutung sein kann. Ich habe eine Reihe von Untersuchungen hierüber ausgeführt und beabsichtige diese nach weiterer Vervollständigung an einem anderen Orte zu veröffentlichen, da sie für die analytische Chemie weniger Interesse haben.

Umwandlung des amorphen Kalziumkarbonates gelingt auch durch Beimischung von gefälltem Karbonat, welches jahrelang in trockenem Zustande aufbewahrt worden ist. Daher schadet es auch nicht, wenn beim Leerstehen des Apparates dessen Wände oder der Bodensatz austrocknen; der anhaftende rauhe Überzug und der Niederschlag bleiben immer wirksam.

Es ist also die freiwillige Bildung von Kalzium- und Barymbikarbonat beim Leerstehen des Apparates an der Luft, welche die übrigens nur geringe Störung hervorruft, und somit empfiehlt es sich, ihn nach dem Gebrauch entweder mit verdünntem Barytwasser oder ganz mit Benzin gefüllt stehen zu lassen. Vor dem Wiedergebrauch ist das Benzin einfach zum grössten Teile abzugiessen; das Barytwasser wird durch Öffnung des Hahnes abfiltriert.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch bemerken, dass die Kohlensäure der Luft auch durch Benzin langsam hindurchdringt. In offen stehenden Gefässen macht sich dies schon nach einigen Stunden bei genauer Titration der obersten Flüssigkeitsschicht bemerkbar. Bei geschlossenen oder gut bedeckten Gefässen verhindert wahrscheinlich der Benzindampf diese Einwirkung, indem er die Luft verdrängt; wenigstens habe ich Barytlösung monatelang unter einer dünnen Benzinschicht unverändert befunden, trotzdem die Flasche häufig auf kurze Zeit geöffnet wurde. Erst wenn mehr als vier Fünftel des Inhaltes verbraucht und demnach eine grössere Luftmenge in der Flasche vorhanden war, machte sich ein kleiner Rückgang des Titers bemerkbar.

Wenn man Wasser sehr verschiedener Art nach einander in dem Apparat untersuchen will, so ist man zur Erreichung der grössten Genauigkeit allerdings gezwungen, nach dem möglichst vollständigen Ablassen der vorhergehenden Probe eine Füllung des Apparates zu machen, welche lediglich als Spülung dient und gleich nach der Herstellung abfiltriert werden kann, ohne dass sie titriert wird. Diese Operation dauert aber nur ein paar Minuten, und sie bringt gleichzeitig den Vorteil mit sich, dass die Barytpipette »eingearbeitet« wird, denn merkwürdigerweise gibt die erste Füllung einer solchen stets abweichende Resultate gegen die späteren Füllungen. Die Pipette stellt man senkrecht auf einer Unterlage von Filtrierpapier auf und schiebt über ihre obere Mündung ein ganz enges Proberöhrchen.

Gleich nach dem Ablaufen der ersten Füllung des Apparates muss man die zweite Füllung herstellen. Die Filtration und Titrierung kann dann nach Belieben geschehen. Bei Vermeidung von unnötigen Zeitverlusten sind in ununterbrochener Folge Analysen im Laufe von je einer

halben Stunde bequem in dem Apparate ausführbar. Auf diese Weise wird der kleine Apparat zu einer ständigen Betriebskontrolle für die verschiedensten Zweige der Technik geeignet und von besonderem Wert.

So lange man mit magnesiafreiem Wasser zu tun hat, wird man vorteilhaft die Fällung mit Baryt-Chlorbaryumlösung vornehmen; diese ist bequemer als Kalk-Chlorkalziumlösung, weil sie sich viel konzentrierter herstellen lässt; andere Vorzüge besitzt sie aber anscheinend nicht. Als Indikator dient dann sehr zweckmässig sorgfältig neutralisiertes Phenolphtaleïn wegen der ausserordentlichen Schärfe der Endreaktion, die sich auch bei künstlicher Beleuchtung nicht vermindert. Man titriert bis zum Verschwinden der letzten Spur von Rosafärbung, und wenn hierbei unter Verwendung von $^n/_{[illegible]}$-Oxalsäure (die meiner Meinung nach bequemer in der Handhabung ist und in einer braunen Flasche monatelang ohne Veränderung aufbewahrt werden kann, während die von Pettenkofer wegen der Verwendung von Kurkumapapier benutzte $^n/_{22}$-Säure anscheinend nicht bloss durch Licht, sondern auch durch Schimmelbildung leicht verändert wird) gegen Ende der Titration nicht schon ein kleiner Teil eines Tropfens eine starke Abblassung der Farbe hervorruft, so ist irgend etwas nicht in Ordnung, und man muss den Fehler aufsuchen. Die letzte Rosafärbung muss mit der grössten Präzision verschwinden. Meistens wird die Anwesenheit selbst kleiner Mengen von Ammoniak, für welches Phenolphtaleïn bekanntlich als Indikator nicht zu gebrauchen ist, an einem langsamen Abblassen die Schuld tragen, aber auch Partikelchen von kohlensaurem Kalk oder kohlensaurem Baryt, welche durch unachtsame Arbeit entstanden oder in die Titrierflüssigkeit gelangt sind, können die Veranlassung bilden.

Fällt man mit Rücksicht auf den Magnesiagehalt der Untersuchungsprobe unter Zusatz von Chlorammonium, so ist man gezwungen, Lackmus oder Methylorange als Indikator zu verwenden, die übrigens bei richtiger Ausführung der ganzen Operation in diesem Falle, wo es sich dann lediglich um die Sättigung von Baryumhydroxyd mit Oxalsäure handelt, fast genau gleiche Zahlen liefern.

Um den Einfluss der Kohlensäure der atmosphärischen Luft während der Titration abzuhalten, könnte man unter einer Benzinschicht titrieren, dies müsste dann aber nicht in einer Schale, sondern in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen oder dergleichen geschehen, da sonst die Geruchsbelästigung zu stark würde, sowie auch die Feuergefährlichkeit bei Ausführung durch minder zuverlässige Angestellte (Titrierjungen in Fabriken) in Frage käme. Die Deckschicht von Benzin oder anderen

geigneten Flüssigkeiten hat aber beim Titrieren einen anderen grossen Nachteil, weswegen sie gänzlich zu vermeiden ist. Wenn nämlich einzelne Tropfen Säure hinzugefügt werden. so müssen sie die Schicht durchfallen, ehe sie mit der Titrierflüssigkeit zusammenkommen, und sie umhüllen sich dabei häufig mit einem Benzinmantel, welcher die sofortige Vermischung hindert und dadurch zu den unangenehmsten Täuschungen Veranlassung gibt. Ist man der Endreaktion nahe, so geschieht es häufig, dass die noch ziemlich kräftig rote Farbe auf einmal in Weiss überspringt, ohne dass man weiter Säure zufügte; es hat sich dann ein mit Benzin umhüllter Säuretropfen aus seiner Hülle frei gemacht und mit der Flüssigkeit vereinigt. Die Sicherheit der Endreaktion leidet hierdurch sehr.

Man verfährt daher besser wie folgt. Wenn man den Titerwert des Filtrates noch nicht annähernd kennt, so macht man eine Vorprobe, indem man vielleicht schon einen Teil der Spülfüllung oder besser den ersten Teil der zweiten Apparatfüllung in gewöhnlicher Weise, aber möglichst schleunig titriert. Vor Entnahme der zweiten Titrierprobe aus dem Becherglase lässt man nun in die Titrierschale von weissem Porzellan eine Menge der Zehntelnormalsäure fliessen, welche um 2 bis 4 Zehntelkubikzentimeter weniger als der erhaltene Wert beträgt. Die zweite Titrierprobe lässt man dann unter fortwährendem Umrühren dieser Säuremenge aus der Pipette hinzufliessen und gegen Schluss des Ablaufens setzt man die Spitze der Pipette in den seichten Teil der Flüssigkeit am Rande und wartet so die vollständige Ablaufszeit der Pipette ab. Diese wird dann sofort mit einem Tuche abgewischt und senkrecht auf einer Unterlage von Filtrierpapier aufgestellt. Während längerer Arbeitspausen wird man gut tun, die oberen Enden der Pipetten, in welchen barythaltige Flüssigkeiten abgemessen werden, mit Kautschukkappen zu verschliessen, damit der Luftwechsel im Innern und somit die Ausfällung von Baryumkarbonat an den Wänden möglichst vermieden wird.

Es versteht sich von selbst, soll aber doch zum Schlusse ausdrücklich erwähnt werden, dass ich mich in einer grösseren Anzahl von Fällen von der genauen Übereinstimmung zwischen den mit dem oben beschriebenen Apparate erhaltenen Resultaten und denjenigen der altbewährten Pettenkofer'schen Methode unter sonst gleicher Ausführung überzeugt habe. Verschweigen will ich nicht — was Vielen schon bekannt sein dürfte — dass die Pettenkofer'schen Zahlen mit Veränderung des Verhältnisses zwischen Wasser und Barytlösung oder Kalklösung nicht unerheblich wechseln, einer absoluten Sicherheit also leider

entbehren. Worin der Grund liegt, scheint nicht sicher ermittelt zu sein, wahrscheinlich ist das Kalziumkarbonat in Kalk- oder Barytwasser nicht völlig unlöslich, und diese Löslichkeit wechselt erheblich mit der Alkalität der Flüssigkeiten. Wegen der geringen Beträge ist der Sachverhalt schwer in zweifelsfreier Weise klarzustellen. Es steht aber jedenfalls fest, dass Kalkwasser mit Phenolphtaleïn und mit Methylorange titriert stets etwas verschiedene Zahlen gibt, auch wenn durch Zusatz von Chlorkalzium etwaige Spuren von Alkalien in Chlormetalle übergeführt und somit unschädlich gemacht worden sind. Die erhaltenen Differenzen sind aber kein genauer Ausdruck für den Kohlensäuregehalt, da das Phenolphtaleïn hierbei anscheinend nicht exakt reagiert, sondern sich auf einen nach den Verhältnissen wechselnden Gleichgewichtszustand einstellt. Bei der Titration mit Oxalsäure betrug zum Beispiel die Differenz für 100 *cc* Kalkwasser nur 0,34 *cc* $^{n}/_{10}$-Säure, bei Verwendung von Schwefelsäure dagegen 0,46 *cc*. In Wirklichkeit ist die dem anwesenden Kalziumkarbonat entsprechende Differenz jedenfalls grösser als diese Zahlen, da das Phenolphtaleïn erst entfärbt wird, wenn sämtliches Kalziumkarbonat in Kalziumbikarbonat umgewandelt ist.

Die aus diesen Verhältnissen sich ergebenden Zweifel sind durch die von mir oben angegebene Anordnung leider nicht behoben, der Apparat dient lediglich zur schnelleren Ausführung der Methode des berühmten Münchener Physiologen.

Ein Zusatz von Chlorammonium bei der Bestimmung der halbgebundenen Kohlensäure, wodurch die Mitfällung der Magnesia vermieden werden soll, führt nach meinen Erfahrungen häufig zu Unregelmäfsigkeiten, ja zuweilen zu absurden Resultaten, über deren Gründe ich noch mit eingehenden Untersuchungen beschäftigt bin. Es ist daher am sichersten, einen solchen Zusatz niemals anzuwenden, die Magnesia vielmehr auf anderem Wege zu bestimmen und von den Pettenkofer'schen Zahlen abzuziehen. Natürlich muss man dann stets im Auge behalten, dass die Pettenkofer'schen Zahlen nicht allein die halbgebundene Kohlensäure, sondern annähernd die Summe derselben und der Magnesia darstellen. Über eine kurze, Missverständnisse ausschliessende Art, das Resultat zahlenmäfsig auszudrücken, habe ich Näheres mitgeteilt in meinem Aufsatz: »Eine neue Art, Analysenergebnisse zusammenzustellen« (diese Zeitschrift **45**, 204), welchen ich wegen dieser Frage nachzulesen bitte.

Charlottenburg, den 25. September 1905.

Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink durch das Formiatverfahren.

Von

W. Funk.

(Aus dem chem. Labor. der Kgl. Bergakademie Freiberg Sa.)

Allgemeines.

Zur Trennung des dreiwertigen Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink sind ausser den Salzen der Essigsäure auch die andrer organischer Säuren benutzt worden, nämlich der Bernsteinsäure und der Ameisensäure. Während aber sowohl Azetat- als Succinatverfahren dadurch etwas umständlich werden, dass man aus praktischen Gründen häufig gezwungen ist, die im Filtrat befindlichen Metalle erst zusammen zu fällen, — sei es mit Kaliumhydroxyd oder Schwefelammonium — ehe man sie von einander trennen kann, hat die Anwendung des Formiatverfahrens manchen Vorzug. Dasselbe scheint im allgemeinen nur wenig benutzt zu werden; diese Untersuchung soll nun dazu beitragen, die Vorteile seiner Anwendung darzulegen.

Die Verwendung des Ammonsalzes der Ameisensäure, anstatt des Natriumsalzes[1]), schien hier angebracht zu sein; denn abgesehen davon, dass sich bei Ausschluss fixer Salze, nach Entfernung allen Ammoniumchlorides, das basische Ferriformiat ohne Schwierigkeit in direkt wägbares Eisenoxyd überführen lässt, zersetzen sich bekanntlich sowohl Ameisensäure als auch ihre Salze beim Eindampfen mit Schwefelsäure glatt, ohne dass sich, wie häufig in essigsaurer Lösung bei gleicher Behandlung, kohlige Produkte abscheiden. Man braucht daher zur Bestimmung noch vorhandener Metalle dem Filtrate vom Formiatverfahren nur Schwefelsäure in geringem Überschusse zuzusetzen und abzudampfen, wobei alle vorhandenen Formiate, desgleichen Chloride quantitativ in Sulfate übergehen. Das gebildete Ammoniumsulfat stört nicht; es ist sogar bei der Fällung des Zinks als Sulfid beim Arbeiten nach der Treadwell'schen Aussalzmethode[2]) nötig, desgleichen bei der eventuell auszuführenden elektrolytischen Abscheidung von Nickel und Kobalt.

Wenn also die Methode bezüglich der Abscheidung des basischen Ferriformiates selbst und bezüglich der Trennung des Eisens von den

[1]) Vergl diese Zeitschrift **45**, 185.

[2]) Lehrbuch d. analyt. Chemie, 2. Aufl., II. S. 109.

übrigen Metallen keine Schwierigkeiten bot, stellte ihre Anwendung eine wesentliche Vereinfachung des Analysenganges dar.

Der erste, der die Ausfällung des Eisens als basisches Ferriformiat vorschlug, war, soweit ich die Literatur rückwärts verfolgen konnte. J. W. Doebereiner[1]). Er schreibt: »Wenn man Eisenchlorid oder ein Eisenoxydsalz mit einer Auflösung von ameisensaurem Natrium vermischt und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, so entsteht ein ockergelber Niederschlag von basischem, ameisensaurem Eisenoxyd, und die überstehende Flüssigkeit enthält viel freie Ameisensäure, worin sich nur noch sehr wenig Eisenoxyd aufgelöst befindet und welches sich vollends als basisches Salz ausscheidet, wenn man ein wenig Ammoniak zusetzt, das heisst so viel, dass die freie Säure nicht ganz gesättigt wird, dann mit Wasser verdünnt und nochmals bis zum Sieden erhitzt.« Er hebt ausdrücklich hervor, »dass man sich des ameisensauren Natriums bedienen könnte, um Eisenoxyd von Eisenoxydul und allen anderen basischen Oxyden, welche mit der Ameisensäure neutrale und leicht lösliche Salze bilden, zu scheiden«.

Später stellte Scheurer-Kestner[2]) neutrale und basische Ferro- und Ferriformiate dar, von denen uns hier besonders das basische Ferriformiat $Fe_2(CHO_2)(OH)_5$ interessiert, das er durch Kochen einer Ferroformiatlösung an der Luft erhielt[3]).

Doebereiner's Vorschlag greift Schulze[4]) wieder auf, dessen Originalarbeit mir leider nicht zugänglich war. Er gibt an, dass das basische Ferriformiat leichter auswaschbar sei als das entsprechende Azetat. Ausserdem wird noch, ohne nähere Angaben, meist im Anschlusse an die Beschreibung des Azetatverfahrens, in verschiedenen analytischen Handbüchern[5]) kurz erwähnt, dass man statt des Natrium- oder Ammoniumazetates mit gleichem Erfolge auch die entsprechenden ameisensauren Salze verwenden könne.

Neuerdings empfahl L. H. Borgström[6]), nach einer abfälligen Kritik des Azetatverfahrens, wieder das Formiatverfahren, besonders

1) Journ. f. prakt. Chemie [1] 1, 371 (1833).

2) Annales de Chimie et de Physique [3] 68, 482 ff.

3) Ebenda, 480: „En faisant bouillir le formiate ferreux".

4) Chem. Zentralblatt 1861, S. 3.

5) Fresenius, Quant. Analyse 6. Aufl. I, S. 173; De Koninck-Meineke, Mineralanalyse I, S. 587.

6) Bull. de la comm. géol. de Finlande 1903, No. 14, S. 73; Chemiker-Zeitung 1904, R., S. 353; Chem. Zentralblatt 1905, I, S. 1667.

zur Analyse von Meteoreisen, also bei der Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt. Er glaubt die Schwierigkeiten der Azetatmethode, durch Anwendung von Ammoniumformiat überwunden zu haben. Sonst verfährt er wie üblich: er neutralisiert die Lösung in gewöhnlicher Weise, versetzt mit Formiat, verdünnt und erhitzt zum Sieden. Die Notwendigkeit eines Ammoniakzusatzes zur quantitativen Ausfällung des Eisens, wie sie Doebereiner hervorhebt, erwähnt Borgström nicht. Nach ihm ist zur Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt eine zweimalige Fällung des ersteren nötig.

Im folgenden sollen die bei dieser Fällung sich abspielenden Vorgänge eingehend besprochen und die Brauchbarkeit des Verfahrens zur Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink geprüft werden.

Experimentelles.

Zu den Versuchen wurde eine reine Eisenchloridlösung benutzt von folgendem Gehalte: 1 *cc* = 0,007601 *g* Fe, bei den späteren Versuchen: 1 *cc* = 0,004055 *g* Fe.

1. Die Ausfällung des basischen Ferriformiates.

Zunächst wurde ermittelt, ob die Abscheidung auf gleiche Weise wie die des basischen Azetates gelingt. Die Herstellung einer schwach sauren Ferrilösung geschah analog wie beim Azetatverfahren, durch Eindampfen der Eisenchloridlösung in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade, unter Zusatz eines indifferenten Salzes zur Doppelchloridbildung. In den Fällen, wo Ammoniumformiat zur Abscheidung des Eisens diente, wurde Ammoniumchlorid zugesetzt, ebenfalls 2 Moleküle auf 1 Atom Eisen, das ist 1,9 *g* NH_4Cl auf 1 *g* Fe; dasselbe wirkt ganz ähnlich wie Alkalichlorid. Die beim Eindampfen der Ferrilösung zurückbleibende Menge Chlorwasserstoffsäure ist auch hier nur gering, nicht grösser als beim Eindampfen mit Kaliumchlorid[1]). Die Darstellung des Ammoniumformiates erfolgte synthetisch durch möglichst genaue Neutralisation von Ammoniakflüssigkeit mit wässriger Ameisensäure.

Die weitere Arbeitsweise war analog der beim Azetatverfahren. Nach dem Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser wurde zu der

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **45**, 188.

Ferrilösung Ammonium-, beziehungsweise Natriumformiat zugesetzt (auf 1 Atom Fe mindestens 3 Moleküle NH_4CHO_2, das heisst auf 1 *g* Fe 3,38 *g* Salz, beziehungsweise 3 Moleküle $NaCHO_2$, das heisst 3,68 *g* Salz), in einzelnen Fällen noch ein bestimmtes Volumen $^n/_1$-Ameisensäure. Dann wurde verdünnt und erhitzt. Die Temperatur, bei der sich die Niederschläge abscheiden, ist, wiederum wie beim Azetatverfahren, abhängig von der Menge des vorhandenen neutralen Formiates und der freien Ameisensäure, allerdings in etwas anderer Weise wie dort, so dass sich die Verhältnisse nicht ohne weiteres übertragen lassen. Zum Auswaschen der Niederschläge empfiehlt es sich hier, nicht reines Wasser, sondern eine heisse, verdünnte Formiatlösung (1—2 *g* Salz in 1 *l*) anzuwenden, da man sonst häufig ein gelbliches Filtrat erhält.

Ich berichte zuerst nur über die unter Anwendung von Ammoniumformiat ausgeführten Fällungen. Hier konnte der Niederschlag direkt geglüht und gewogen werden, wobei man gut tut, denselben vor dem Einäschern des Filters möglichst von letzterem zu entfernen und dann erst einige Zeit vorsichtig im bedeckten Tiegel zu erhitzen, ehe man stark glüht. Sonst tritt besonders bei grösseren Mengen Niederschlag häufig ein Verlust ein, indem durch Decrepitieren einzelne Teile des Niederschlages zu feinem Pulver zerstäuben, das sich an Wand und Deckel des Tiegels ansetzt und nach dem Glühen als roter Beschlag erscheint oder gar zwischen beiden hindurch aus dem Tiegel herausgeschleudert wird. Ausserdem befeuchtet man nach dem Wägen das Eisenoxyd zweckmäfsig mit Salpetersäure und glüht nochmals, wobei bisweilen geringe Gewichtsveränderungen beobachtet wurden.

Je nach den bei der Fällung herrschenden Bedingungen erhielt man folgende Resultate:

a) Bei Anwendung von nur reichlich 3 Molekülen NH_4CHO_2 auf 1 Atom Fe entstand, auch ohne Zusatz freier Ameisensäure, überhaupt kein Niederschlag, selbst bei längerem Kochen nicht. Die theoretisch erforderliche Menge Ammoniumformiat genügt also nicht, die Hydrolyse des neutralen Ferriformiates herbeizuführen.

b) Der Einfluss überschüssig zugesetzten Ammoniumformiates in wachsender Menge, bei Anwendung von im ganzen 4 bis 9 Molekülen NH_4CHO_2 auf 1 Atom Fe, ohne besonderen Säurezusatz, zeigt sich vor allem durch Erniedrigung der Fällungstemperatur des basischen Ferriformiates. Zusatz von Ameisensäure erhöht diese Temperatur wieder

oder verhindert, wenn zu gross, die Ausfällung ganz. Die überstehende Flüssigkeit war farblos bis gelblich; trotzdem war auch in den ersteren Fällen die Abscheidung keine quantitative.

Versuchsreihe I.

Angewandt: 20 *cc* = 0,1520 *g* Fe, entsprechend 0,2173 *g* Fe_2O_3,
bei No. 11 15 *cc* = 0,1140 *g* « « 0,1629 *g* «

No.	Zugesetzt NH_4CHO_2 *g*	Zugesetzt CH_2O_2 *g*	d. i. auf 1 Atom Fe Moleküle NH_4CHO_2	d. i. auf 1 Atom Fe Moleküle CH_2O_2	Volumen *cc*	Gefunden Fe_2O_3 *g*	Differenz *g*
1	0,75	—	4,4	—	400	0,2140	— 0,0033
2	0,75	—	4,4	—	125	0,2121	— 0,0052
3	1	—	5,8	—	400	0,2146	— 0,0027
4	1	—	5,8	—	200	0,2138	— 0,0035
5	1	0,3	5,8	2,4	400	0,2132	— 0,0041
6	1	0,5	5,8	4,0	250	0,2139	— 0,0034
7	1	1	5,8	7,9	400	0,2119	— 0,0054
8	1,5	—	8,7	—	400	0,2149	— 0,0024
9	1,5	0,5	8,7	4,0	600	0,2133	— 0,0040
10	1,5	1	8,7	7,9	400	0,2116	— 0,0057
11	0,75	—	4,4	—	800	keine Fällung	— 0,1629
12	0,40	—	3,0	—	500	dgl.	— 0,2173

In keinem Falle war also alles Eisen gefällt worden. Die Differenzen bei No. 1—10 bewegen sich aber in ziemlich engen Grenzen. Änderungen des Gesamtvolumens beeinflussen im allgemeinen sowohl Fällungstemperatur als Menge des in Lösung bleibenden Eisens nur wenig. Man erkennt, dass zur Bildung des Niederschlags überhaupt eine gewisse Mindestkonzentration der Lösung in Bezug auf Ammoniumformiat erforderlich ist, bei der angewandten Menge Eisen etwa 0,7 *g* NH_4CHO_2 in 400 *cc* (auf 1 Atom Eisen mindestens 4 Moleküle Salz in 400 *cc*). Merkwürdigerweise wurde aber beobachtet, dass bei kleinerem Gesamtvolumen (No. 2 u
also grösserer Konzentration der Lösung an Ammoniumformiat, die Niederschläge bei bedeutend niedrigerer Temperatur entstanden und wesentlich heller gefärbt waren als die übrigen dunkelrotbraunen. Es

fragt sich nun, ob die Niederschläge hellere Farbe zeigten, wenn man diese grössere Konzentration nicht durch Verringerung des Gesamtvolumens, sondern durch Erhöhung des Salzzusatzes herbeiführte.

c) Das Gesamtvolumen betrug durchgängig 400 *cc*. Dabei wurden die zugesetzten Mengen Formiat für 1 Atom Eisen bis zu 12—24 Molekülen erhöht, also bei 0,15 *g* Eisen 2—4 *g* Salz angewandt. Die Farbe des ausfallenden, basischen Ferriformiates ging nun mehr und mehr ins Gelbbraune über, und schon bei Anwendung von etwas mehr als 2 *g* Ammoniumformiat fiel ein völlig lehmfarbener Niederschlag aus. Dabei sank die Fällungstemperatur ganz bedeutend: Bei sofortigem Erwärmen nach dem Salzzusatze fallen die Niederschläge schon bei etwa 40° aus; lässt man aber nach dem Salzzusatze die verdünnte Lösung, ehe man erhitzt, etwa $^1/_4$ Stunde oder länger stehen, so trübt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung eines braun- bis ockergelben Niederschlages von mehr mehliger als flockiger Beschaffenheit. Überhaupt sind diese hellfarbigen Niederschläge viel feinflockiger als die rotbraunen und zeigen grosse Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen. Sie geben daher erst nach längerem Erwärmen und öfterem Durchgiessen klare Filtrate. Die Abscheidung des Eisens war jedoch auch in allen diesen Fällen keine quantitative: es blieben bis zu 0,02 *g* Fe_2O_3 in Lösung.

Offenbar hängt die Bildung dieser verschiedenen Niederschläge nur von einer höheren Konzentration der Lösung in Bezug auf Ammoniumformiat ab: denn ein Zusatz freier Ameisensäure bei der Fällung brachte keine Veränderung der Farbe des Niederschlages hervor.

Die Tatsache, dass trotz Anwendung eines sehr grossen Überschusses von Ammoniumformiat und trotz Abwesenheit grösserer Mengen freier Ameisensäure vor der Fällung immer noch Eisen gelöst bleibt, findet dadurch, dass die Ameisensäure eine etwas stärkere Säure ist als die Essigsäure, kaum eine genügende Erklärung, da man ja das Eisen mittels neutraler Alkalisalze sogar aus einer neutralen Lösung quantitativ fällen kann, in der nur Salze von Mineralsäuren vorhanden sind (Sulfatverfahren).

d) Es wurden nun noch in gleicher Weise Fällungen des Eisens unter Benutzung von Natriumformiat ausgeführt, die in allen Punkten das gleiche Resultat ergaben. Dies stimmt überein mit Doebereiner's Angaben (s. o.), der ebenfalls Natriumformiat anwandte. Auch er erwähnt, dass die Ausfällung ohne besondere Vorsichtsmaſsregeln keine

vollständige ist, und dass der Niederschlag eine ockergelbe Farbe zeigte: letzteres beweist, dass er einen grossen Überschuss von Natriumformiat anwandte.

e) Doebereiner weist nun aber gleichzeitig auf ein Mittel hin, die Ausfällung des Eisens quantitativ zu gestalten, nämlich durch Zusatz von Ammoniak die Menge der vorhandenen freien Ameisensäure auf ein Minimum zu beschränken. Es bildet sich dabei in der Lösung eine gewisse Menge Ammonsalz, welche stören kann, da man bei Anwesenheit von Alkalisalzen häufig gezwungen ist, im Filtrat vorhandene Metalle mit Alkalihydroxyd oder -karbonat zu fällen. Auch aus diesem Grunde empfiehlt es sich, zur Fällung Ammoniumformiat zu benutzen, wodurch dann jene Fällung der Metalle als Hydroxyde oder Karbonate unnötig wird.

Es wurde nunmehr folgendermafsen verfahren: Die Fällung der Hauptmenge des basischen Ferriformiates geschah wie bei b) und c) angegeben. Ein besonderer Säurezusatz fand aus bekannten Gründen überhaupt nicht statt. Nach dem Erhitzen der Lösung bis zur Bildung eines Niederschlages wurde tropfenweise stark verdünnte Ammoniakflüssigkeit (2-prozentig) zugesetzt, bis die Lösung noch deutlich, aber nur schwach sauer reagierte. Dann wurde unter Umrühren noch kurze Zeit erhitzt, ohne zu kochen, und absitzen gelassen. Nach dem Ammoniakzusatze zeigen sich deutliche Veränderungen, besonders in den Fällen, wo ein rotbrauner Niederschlag entstanden war, also bei geringerer Ammoniumformiatkonzentration. Vorher gelblich gefärbte Lösungen werden wasserhell: der erst sehr voluminöse Niederschlag wird dichter und setzt sich besser ab, lässt sich auch leichter auswaschen als vorher. Dagegen zeigt sich kaum eine sichtbare Veränderung in den Fällen, wo lehmfarbige Niederschläge entstanden waren. Aber auch hier ist die Fällung quantitativ geworden.

Die Bestimmung des Eisens als Oxyd geschah nun wie sonst durch Glühen unter den früher angegebenen Vorsichtmafsregeln. Das Dekrepitieren beim Erhitzen ist besonders bei den dunkelroten Niederschlägen der Fall. Sie geben ein glänzendes, fast schwarzes Oxyd. Die ockrigen Niederschläge dekrepitieren nicht: sie bilden auch keine kompakten glänzenden Stücke, sondern ein in der Wärme grau, nach dem Abkühlen mehr oder minder hellrot gefärbtes, mattes, erdiges Oxydpulver. Zwischen diesen beiden extremen Stufen bestehen aber auch Übergänge.

Als Belege für die quantitative Ausfällung des Eisens seien folgende Bestimmungen angeführt:

Versuchsreihe II.

Angewandt: 40 cc = 0,1622 g Fe; Gesamtvolumen 400 cc,
bei No. 5: 60 cc = 0,2436 g " " 500 cc.

No.	Zugesetzt NH_4CHO_2 g	d. h. auf 1 Atom Fe Mol. Salz	Farbe des gebildeten Niederschlages	Gefunden Fe_2O_3 g	das ist Fe g	Differenz g
1	0,75	4,1	rotbraun	0,2312	0,1617	— 0,0005
2	1	5,4	"	0,2319	0,1622	± 0,0000
3	2,5	13,5	gelblichbraun	0,2313	0,1618	— 0,0004
4	3,5	18,9	lehmfarben	0,2309	0,1615	— 0,0007
5	2	7,2	rotbraun	0,3474	0,2430	— 0,0006

2. Die Untersuchung der verschiedenartigen, bei der Ausfällung entstehenden Ferriformiatniederschläge.

Es war nicht ausgeschlossen, dass die erhaltenen gelblichbraunen bis ockergelben Niederschläge gar kein reines basisches Ferriformiat waren, sondern vielleicht basisches Chlorid oder Salze mit zwei Säuren, ähnlich den von Scheurer-Kestner[1]) erwähnten Ferrichloroformiaten. Es wäre allerdings anzunehmen gewesen, dass in diesen Fällen bei der quantitativen Bestimmung infolge Verflüchtigung von Eisenchlorid beim Glühen zu wenig Eisen gefunden worden wäre. Die erhaltenen hellfarbigen Niederschläge wurden nun qualitativ auf einen Chlorgehalt untersucht, davon aber frei befunden. Obige Vermutung bestätigt sich demnach nicht.

Unter der Voraussetzung, dass die Vorgänge bei der Ausfällung des basischen Ferriformiates analog denen beim Azetatverfahren verlaufen, muss der Ammoniumformiatzusatz in der Ferrilösung folgende Umsetzung bewirken:

$$1.\ FeCl_3 + 3\ NH_4CHO_2 = Fe(CHO_2)_3 + 3\ NH_4Cl.$$

[1]) A. a. O.

Das neutrale Ferriformiat erfährt eine mit der Temperatur zunehmende hydrolytische Spaltung, deren einfachste Formulierung folgende ist:

$$2.\ Fe(CHO_2)_3 + 2\,H_2O = Fe(OH)_2(CHO_2) + 2\,CH_2O_2.$$

Es fragt sich jedoch, ob gerade dieses basische Salz entsteht; vielleicht werden, entsprechend den verschiedenen Farben der Niederschläge, Salze von verschiedener Basizität gebildet. Hierüber musste am einfachsten die Ermittelung der Verhältnisse von Metall zu Säurerest, beziehungsweise von Metalloxyd zu Säure in den Eisenniederschlägen Aufschluss geben.

In der nach Gleichung 2) entstandenen Verbindung $Fe(OH)_2(CHO_2)$ sind auf 1 Fe auch 1 CHO_2 oder auf 1 Fe_2O_3 2 CH_2O_2 vorhanden. Nach Doebereiner ist das von ihm gefällte ockergelbe, basische Formiat nach dem Trocknen bei 100° $Fe_2(CHO_2)_6 + 2\,Fe_2O_3$, auf die heute gebrauchten Atomgewichte umgerechnet[1]); es besteht also das Verhältnis 1 Fe_2O_3 : 2 CH_2O_2 oder 1 Fe : 1 CHO_2. In dem von Scheurer-Kestner (s. o.) dargestellten Niederschlag $Fe_2(CHO_2)(OH)_5$ oder $Fe_2(CHO_2)_6 + 5\,Fe_2(OH)_6$ ist dieses Verhältnis 1 Fe_2O_3 : 1 CH_2O_2 oder 2 Fe : 1 CHO_2.

Die von mir zur Ermittelung der genannten Verhältnisse in den nach Teil 1 dargestellten Niederschlägen angestellten Versuche beruhten im Prinzip auf folgender Arbeitsweise: Die vorsichtig getrockneten Niederschläge wurden allmählich bis zur Rotglut erhitzt, unter gleichzeitiger Oxydation des entweichenden Kohlenoxyds zu Kohlensäure, durch Überleiten des mit kohlensäurefreier Luft im Überschuss gemischten Gases über schwach erhitzten Palladiumasbest. Das gebildete Kohlendioxyd wurde zuerst getrocknet und dann in einem Geisslerschen Kaliapparat absorbiert. Hinter letzterem befand sich ein Fläschchen mit Palladiumchlorürlösung zum Nachweise eventuell nicht oxydierten Kohlenoxyds. Dabei wurden sowohl hell- als dunkelfarbige Niederschläge untersucht, und zwar mit und ohne nachherigen Ammoniakzusatz gefällte. Zum Dekantieren und Auswaschen konnte hier natürlich nur reines Wasser verwandt werden, kein Ammoniumformiat enthaltendes. Der auf die beschriebene Weise erhaltene Glührückstand entsprach der in dem Niederschlag enthaltenen Menge Eisenoxyd; aus der gefundenen Menge Kohlendioxyd ergab sich die in dem ersteren

[1]) Fehling's Handwörterbuch d. Chemie I, 371.

enthalten gewesene Menge Ameisensäure und schliesslich durch Differenz das beim Erhitzen aus dem Niederschlag ausgetriebene Wasser. — Die Zusammensetzung der Niederschläge war folgende:

a) ohne Ammoniakzusatz gefällte: 80,5—81,2 % Fe_2O_3; 6,3 bis 6,6 % CH_2O_2; 12,2—13,2 % H_2O. Demnach betrug das Verhältnis $Fe_2O_3 : CH_2O_2$: 12,3 : 1 bis 12,7 : 1.

b) mit Ammoniakzusatz gefällte: 81,8—83,6 % Fe_2O_3; 6,3 bis 7,0 % CH_2O_2; 10,1—11,9 % H_2O. Demnach betrug das Verhältnis $Fe_2O_3 : CH_2O_2$: 12,0 : 1 bis 13,0 : 1.

Die bei a) untersuchten Niederschläge waren von rötlichgelbbrauner bis ockergelber Farbe[1]), die Niederschläge bei b) von dunkelrotbrauner bis ockergelber Farbe. Eine wesentliche Änderung scheint also in der Zusammensetzung der Niederschläge durch den Ammoniakzusatz nicht herbeigeführt worden zu sein. Ebenso besteht zwischen den verschiedenfarbigen Niederschlägen kaum ein Unterschied bezüglich der Grösse des Verhältnisses $Fe_2O_3 : CH_2O_2$; dasselbe beträgt vielmehr im Mittel für alle Fälle 12,5 : 1. Die Niederschläge sind also weit basischer, als der früher angenommenen Formel 2) entspräche.

Da die Bestimmung dieses Verhältnisses noch keine Erklärung für die abweichenden Eigenschaften der gebildeten Niederschläge gegeben hatte, wurden nun noch Untersuchungen zur Ermittelung ihrer ungefähren Konstitution vorgenommen, die ich hier nur ganz kurz beschreiben will: Es handelte sich hauptsächlich um die Bestimmung des wirklichen Wassergehaltes der entstehenden Niederschläge nach der Ausfällung: ersterer nimmt natürlich beim Trocknen wesentlich ab. Zur Feststellung dieses Verlustes wurde ermittelt, wie viel Wasser frisch gefälltes Eisenoxydhydrat beim Trocknen in gleicher Weise verliert. Durch Rechnung wurde nun der früher gefundene Wassergehalt des basischen Ferriformiates um den gleichen Betrag erhöht und daraus die wahrscheinliche Zusammensetzung des betreffenden Niederschlages ermittelt. Dieselbe kann allerdings nur unter der Annahme gelten, dass der Wasserverlust beim Trocknen des Eisenhydroxydes und der Formiatniederschläge gleich gross ist.

Aus den nun leicht zu ermittelnden stöchiometrischen Verhältniszahlen der einzelnen Bestandteile liess sich folgendes schliessen: Die

[1]) Dunklere, ohne Ammoniakzusatz gefällte Niederschläge werden beim Dekantieren mit Wasser nach und nach gänzlich gelöst, so dass sich für diesen Fall keine Werte ermitteln liessen.

dunkleren Niederschläge sind wasserärmer, als bei Sättigung aller drei Valenzen des Eisens nur durch Ameisensäurereste und Hydroxylgruppen der Fall sein dürfte, während die ockergelben Verbindungen genügend der letzteren zur Erfüllung dieser Bedingung enthalten.

Aus früher Gefundenem ergibt sich, dass erst ein Niederschlag von basischem Ferriformiat entstehen kann, wenn man mehr als 3 Moleküle Ammoniumformiat auf 1 Atom Eisen zu der Eisenchloridlösung zugesetzt hatte: da nun alle untersuchten Niederschläge nur einen geringen Teil derjenigen Menge Ameisensäure enthalten, welche zur Bildung einer Verbindung $Fe(OH)_2(CHO_2)$ nötig wäre, so kann man annehmen, dass in der Tat zuerst dieses der Formel entsprechende, ameisensäurereichere, basische Ferriformiat entsteht, dann aber zerfällt, und zwar je nach der Konzentration der Lösung in Bezug auf Ammoniumformiat in dunklere Verbindungen mit weniger Hydroxylgruppen, als theoretisch erforderlich, und in ockergelbe mit der theoretisch genügenden Menge Hydroxylgruppen, wobei Übergänge zwischen beiden in den mittelfarbigen Niederschlägen bestehen. Es wird also bei diesem sekundären Zerfall des Salzes $Fe(CHO_2)(OH)_2$ in ein viel stärker basisches eine beträchtliche Menge Ameisensäure frei, die ungefähr immer gleich gross ist. So lässt sich auch erklären, warum die Ausfällung des Eisens ohne Ammoniakzusatz niemals quantitativ verläuft. Letzterer ist durchaus erforderlich zur Neutralisation dieser frei werdenden Ameisensäuremenge.

Die bei den dunkleren Niederschlägen eintretende Anhydrisierung ist ähnlich der beim Ferrihydroxyd[1]) beobachteten, wo sie allerdings meist weitergeht. Bekanntlich lässt sich reines, der Formel $Fe(OH)_3$ entsprechendes Hydroxyd kaum erhalten, da es sehr leicht zerfällt, dabei Verbindungen wie $Fe_2O(OH)_4$ oder $Fe_4O_3(OH)_6$ bildend. Die Erklärung, dass die entstehenden Produkte aus mehr als 1 Molekül der normalen Verbindung durch Wasseraustritt gebildet sind, kann man auch für die basischen Ferriformiate annehmen. Nach dieser Anschauung kann man die verschiedene Farbe der Niederschläge als durch verschiedenartige Kondensation hervorgerufen ansehen, so dass die Molekulargrösse der mannigfachen Niederschläge auch verschieden gross ist.

[1]) Graham-Otto, 5. Aufl., IV, 1, S. 558.

Ähnlich erklärte kürzlich Nicolardot[1]) die verschiedene **Färbung** kolloidaler Lösungen der braunen Eisenoxydmodifikation.

3. Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt, Zink.

Nach Ermittelung der Bedingungen, unter denen die Ausfällung des Eisens als basisches Ferriformiat quantitativ verläuft, war noch zu prüfen, ob unter gleichen Verhältnissen auch seine Trennung von Mangan etc. gelang.

Die Gehalte der übrigen Metalllösungen[2]) waren folgende:

1. Manganchlorürlösung: 1 *cc* = 0,007084 *g* Mn.
2. Nickelchlorürlösung: 1 *cc* = 0,007263 *g* Ni,
3. Kobaltchlorürlösung: 1 *cc* = 0,005841 *g* Co,
4. Zinkchloridlösung: 1 *cc* = 0,005212 *g* Zn,

Wesentlich günstiger als in essigsaurer ist das Verhalten des Mangans in ameisensaurer Lösung, da Manganoformiat fast gar nicht zur Dissoziation neigt, selbst bei starker Konzentration der Lösung nicht. Ein Zerfall der Formiatlösungen der übrigen Metalle beim Erwärmen kommt überhaupt nicht in Frage.

Bei der Ausfällung des Eisens musste vor allem ein zu grosser Ammoniakzusatz vermieden werden. Schon ein momentaner Überschuss desselben an einer Stelle der Lösung konnte schädlich sein, da dann die Gefahr bestand, dass hierdurch ausgefälltes Mangan-, Nickel- etc. hydroxydul trotz eines noch in der Flüssigkeit vorhandenen Gehaltes an freier Ameisensäure nicht wieder in Lösung ging, indem es von dem ausgefällten basischen Ferriformiat umhüllt und so der lösenden Wirkung der freien Säure entzogen wurde. Die angewandte, stark verdünnte, 2-prozentige Ammoniakflüssigkeit wurde daher unter Umrühren zugefügt. Ausser der nur noch schwach sauren Reaktion der Flüssigkeit hat man für den Punkt, wo man mit dem Ammoniakzusatz aufhören muss, folgendes Kennzeichen: Man setzt Ammoniak zu, bis sich das erste Wölkchen von bräunlichem Manganoxyduloxydhydrat, beziehungsweise grünem Nickel- oder blauem Kobalthydroxydul zeigt (bei Zink ist dies kaum wahrzunehmen). Es konnten dabei höchstens Spuren Mangan im Eisenniederschlage nachgewiesen werden, aber auch durch-

---

[1]) Comptes rendus **140**, 310.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **45**, 197.

aus nicht immer, andere Metalle gar nicht. — Im übrigen wurde in gleicher Weise verfahren, wie bei der quantitativen Abscheidung des Eisens, Teil 1, e, angegeben.

Die Bestimmung der anderen Metalle kann nun in allen Fällen direkt im Filtrate erfolgen. Mangan wurde als Schwefelmangan gefällt und gewogen; man könnte das Filtrat auch mit Schwefelsäure eindampfen, die vorhandenen Ammonsalze verjagen und das Mangan als Manganosulfat wägen.

Da man Zink in der Ammonsalze enthaltenden Lösung nicht als basisches Karbonat fällen kann, scheidet man es als Schwefelzink direkt in ameisensaurer Lösung ab, oder, nach Überführung der Formiate in Sulfate, aus schwach mineralsaurer.

Nickel- und kobalthaltige Filtrate werden stark konzentriert, dann längere Zeit auf dem Sandbade mit Schwefelsäure digeriert, eventuell unter Bedeckthalten des Schälchens, da man sonst bei grösseren Salzmengen leicht durch Spritzen beim Entweichen des Chlorwasserstoffs Verluste haben kann. Nun wird die überschüssige Schwefelsäure fast ganz abgeraucht, worauf die Metalle elektrolytisch bestimmt werden.

Versuchsreihe III.

Das Volumen betrug je nach den angewandten Eisenmengen 200 bis 400 *cc*.

1. Angewandt: 0,1622 *g* Fe; 0,1416 *g* Mn;
   Zugesetzt: 0,75 *g* NH_4CHO_2;
   Gefunden: 0,2312 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1617 *g* Fe; 0,2236 *g* MnS, entsprechend 0,1412 *g* Mn.
2. Angewandt: 0,1622 *g* Fe; 0,1770 *g* Mn:
   Zugesetzt: 1 *g* NH_4CHO_2;
   Gefunden: 0,2316 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1620 *g* Fe; 0,2800 *g* MnS, entsprechend 0,1768 *g* Mn.
3. Angewandt: 0,1622 *g* Fe: 0,1416 *g* Mn:
   Zugesetzt: 2 *g* NH_4CHO_2;
   Gefunden: 0,2313 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1618 *g* Fe; 0,2243 *g* MnS, entsprechend 1417 *g* Mn.
4. Angewandt: 0,1622 *g* Fe: 0,1770 *g* Mn;
   Zugesetzt: 3,5 *g* NH_4CHO_2:
   Gefunden: 0,2310 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1616 *g* Fe; 0,2793 *g* MnS, entsprechend 0,1764 *g* Mn.

5. Angewandt: 0,0324 *g* Fe; 0,1416 *g* Mn:
Zugesetzt: 0,35 *g* NH_4CHO_2;
Gefunden: 0,0465 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,0325 *g* Fe: 0,2239 *g* MnS, entsprechend 1414 *g* Mn.

6. Angewandt: 0,1217 *g* Fe: 0,1453 *g* Ni:
Zugesetzt: 0,6 *g* NH_4CHO_2;
Gefunden: 0,1737 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1215 *g* Fe: 0,1450 *g* Ni.

7. Angewandt: 0,1622 *g* Fe; 0,1453 *g* Ni:
Zugesetzt: 1,5 *g* NH_4CHO_2;
Gefunden: 0,2322 *g* Fe_2O_3, entsprechend 1624 *g* Fe; 0,1449 *g* Ni.

8. Angewandt: 0,1217 *g* Fe: 0,0584 *g* Co;
Zugesetzt: 1,5 *g* NH_4CHO_2:
Gefunden: 0,1734 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1213 *g* Fe: 0,0587 *g* Co.

9. Angewandt: 0,1622 *g* Fe: 0,1168 *g* Co;
Zugesetzt: 0.6 *g* NH_4CHO_2,
Gefunden: 0,2316 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1620 *g* Fe; 0,1173 *g* Co.

10. Angewandt: 0,1217 *g* Fe; 0,0782 *g* Zn:
Zugesetzt: 1,0 *g* NH_4CHO_2;
Gefunden: 0,1734 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1213 *g* Fe; 0,1158 *g* ZnS. entsprechend 0,0777 *g* Zn.

11. Angewandt: 0,1217 *g* Fe; 0,1564 *g* Zn;
Zugesetzt: 1,5 *g* NH_4CHO_2:
Gefunden: 0,1733 *g* Fe_2O_3, entsprechend 0,1212 *g* Fe; 0,2323 *g* ZnS. entsprechend 0.1559 *g* Zn.

Die Versuche zeigen, dass der Erfolg der Trennung derselbe ist. gleichgiltig ob man bei grösserer oder geringerer Ammoniumformiatkonzentration arbeitet, das heisst, ob hellere oder dunklere Niederschläge entstehen. Man wird also einen gewissen Überschuss dieses Salzes anwenden, denselben aber nicht zu gross wählen, einmal, weil die hellen Niederschläge schwerer filtrierbar sind, und zweitens, weil die Verwandlung grösserer Mengen Ammonsalz im Filtrat in Sulfat (Bestimmung von Nickel, Kobalt, Zink) oder die Verjagung grösserer Mengen Ammonsulfat (Manganbestimmung) schwieriger ist und länger dauert.

Zusammenfassung.

Aus der Untersuchung über die Abscheidung und Trennung des Eisens als basisches Ferriformiat geht folgendes hervor:

1. Abweichend von den Verhältnissen beim Azetatverfahren ist die Abscheidung des basischen Ferriformiates abhängig von einer gewissen Mindestkonzentration der Lösung in Bezug auf neutrales Ammonium- oder Alkaliformiat, die im Minimum etwa 1 : 800 betrage, wobei auf 0,1 *g* Eisen stets mehr als 0,4 *g* Ammoniumformiat vorhanden sei. Die Abscheidung des Eisens ist aber erst vollständig, wenn man den freien Säuregehalt der Lösung durch Ammoniak stark herabdrückt. Dies ist, ausser der stärkeren Wirkung der Ameisensäure an sich, jedenfalls der Tatsache zuzuschreiben, dass das zuerst entstehende basische Salz von der Zusammensetzung $Fe(CHO_2)(OH)_2$ noch weiter hydrolytisch gespalten wird und unter Entbindung von Ameisensäure in stärker basisches Salz übergeht.

2. Gleichzeitig werden mit der Änderung jener Salzkonzentration in der Lösung die Eigenschaften der entstehenden Niederschläge andere, derart, dass ihre Farbe mit steigender Konzentration heller, bis ockergelb, wird: dabei wird ihre Konsistenz feinflockig bis mehlig. Die dunkleren Niederschläge lassen sich ohne Schwierigkeit filtrieren, müssen aber vorsichtig erhitzt werden, da sie sonst stark dekrepitieren. Die helleren Niederschläge bleiben anfangs bei der Fällung teilweise kolloidal in Lösung und gehen leicht durch's Filter, lassen sich aber ohne Gefahr eines Verlustes glühen. Auch sonst ist beim Glühen das Verhalten der verschiedenfarbigen Niederschläge abweichend, indem die dunkelrotbraunen ein schwarzes, glänzendes und kompaktes, die ockergelben kirschrotes, mattes und pulvriges Oxyd geben, wobei zwischen beiden Übergänge bestehen.

3. Die Zusammensetzungen dieser Niederschläge lassen sich durch mehr oder minder starke Kondensation mehrerer Moleküle der primären Verbindung $Fe(CHO_2)(OH)_2$ entstanden denken. Die dunkleren enthalten jedenfalls weniger Hydroxylgruppen, als zur Sättigung aller Valenzen der Eisenatome erforderlich wäre, haben also eine teilweise Anhydrisierung erlitten.

4. Diese Resultate lassen sich sowohl bei Anwendung von Ammoniumformiat als von Natriumformiat erhalten.

5. Bei der Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt oder Zink nach dem Formiatverfahren schlägt man zweckmäfsig folgende Arbeitsweise ein: Die Eisenchloridlösung wird in einer geräumigen Schale unter Zusatz von 2 Molekülen Ammoniumchlorid auf 1 Atom Eisen auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand

oberflächlich zerrieben und noch ganz kurze Zeit erhitzt, mit wenig Wasser aufgenommen und die doppelte bis dreifache Menge des zur Ausfällung des Eisens theoretisch erforderlichen Ammoniumformiats zugesetzt. Hieraus wird verdünnt, aber nur so weit, dass der Gehalt der Lösung an Ammoniumformiat nicht kleiner wird als $^1/_{500}$ bis $^1/_{800}$, dann erhitzt, bis ein Niederschlag entsteht, und nun unter Umrühren stark verdünnte Ammoniakflüssigkeit tropfenweise zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert und das erste Wölkchen von andersfarbigem Metallhydroxydul entsteht. Nun wird noch eine Minute unter Umrühren erhitzt, der Niederschlag absitzen gelassen, filtriert und mit heisser, stark verdünnter Ammoniumformiatlösung (0,1—0,2 %) ausgewaschen, dann getrocknet, möglichst vom Filter entfernt und nach Einäschern des letzteren zuerst im bedeckten Tiegel vorsichtig erwärmt, zum Schluss stark geglüht. Nach dem Wägen wird das Eisenoxyd mit Salpetersäure befeuchtet und zur Kontrolle nochmals geglüht und gewogen.

6. Die Anwendung des Ammoniumformiates empfiehlt sich deswegen, weil man in diesem Falle den Niederschlag direkt in wägbares Eisenoxyd überführen kann. Die Trennung des Eisens von Mangan etc. gibt nach dem Formiatverfahren eben so gute Resultate bei einmaliger Ausführung wie nach dem Azetatverfahren, wenn man bei dem Ammoniakzusatze die nötige Vorsicht beobachtet. Das basische Ferriformiat lässt sich sogar leichter auswaschen als das Azetat. Ein spezifischer Vorzug des Formiatverfahrens gegenüber dem Azetatverfahren ist endlich der, dass man das Filtrat nur mit Schwefelsäure einzudampfen braucht, worauf sofort die Trennung und Bestimmung der noch vorhandenen Metalle erfolgen kann.

Freiberg, Oktober 1905.

Eine neue Methode zur Trennung von Antimon und Zinn.

Von

A. Czerwek.

Zur quantitativen Trennung von Antimon und Zinn ist im Laufe der Zeit eine Reihe von Verfahren [1]) bekannt geworden, welche ihrerseits wieder manche Modifikationen erfahren haben. Trotzdem erscheint das Verlangen nach einer neuen Methode nicht ungerechtfertigt, wenn man der Schwierigkeiten gedenkt, welche die Ausführung der meisten bietet, namentlich demjenigen, welcher sie zum ersten Male ausführen soll. Im folgenden soll nun ein neues Verfahren beschrieben werden, welches an Exaktheit nichts zu wünschen übrig lässt und auch an Einfachheit der Ausführung den übrigen Methoden nicht nachsteht. Der Mangel, der dieser Methode noch anhaftet, und der darin besteht, dass sie noch nicht in allen Fällen anwendbar ist, lässt sich voraussichtlich beheben.

Dass man die Phosporsäure durch Zinn in chlorfreier, salpetersaurer Lösung quantitativ abscheiden kann, ist eine altbekannte Tatsache.

[1]) H. Rose, Annalen der Chemie und Pharmazie **64**, 404 (1847). — W. Hampe, Chemiker-Zeitung **18**, 1900 (1894). — F. W. Clarke, Chemical News **21**, 124 (1869), mit den Modifikationen von F. P. Dewey, American Chemical Journal **1**, 244 (1879); H. N. Warren, Chemical News **62**, 216 (1890); A. Rössing, diese Zeitschrift **41**, 1 ff. (1902); Ch. Ratner, Chemiker Zeitung **26**, 873 (1902) und F. Henz, Zeitschrift f. anorganische Chemie **37**, 46 (1903). — G. Vortmann und A. Metzl, diese Zeitschrift **44**, 525 (1905). — A. Carnot, Comptes rendus **103**, 258 (1886). — A. Classen und R. Ludwig, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1108 (1885) mit den Zusätzen von A. Classen und R. Schelle, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 2897 (1888); A. Classen, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **27**, 2077 (1894) mit den Modifikationen von A. Fischer, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **36**, 2348 (1903), nach einem Vorschlage von A. Hollard, Bull. de la Société chimique de Paris (3) **29**, 264 (1903). — Chaudet, nach Gay-Lussac, Annales de Chimie et de Physique (2) **46**, 222 (1831) mit den Modifikationen von Gay-Lussac, wie oben, und Mengin, Comptes rendus **119**, 224 (1894). — Levol, Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose, Leipzig 1871, S. 303. — Tookey, Journal of the Chemical Society **15**, 462 (1862). — Winkler, Lehrbuch der analytischen Chemie von N. Menschutkin, Leipzig 1877, S. 248. — W. Dancer, Journal of the Society of Chemical Industrie **16**, 403 (1900). — H. N. Warren, Chemical News **57**, 124 (1887) und die höchst zweifelhafte Methode von W. R. Lang, C. M. Carson und J. C. Mackintosh, Journal of the Society of Chemical Industrie **21**, 748 (1902).

Reynoso[1]) und nach ihm Reissig[2]) und Girard[3]) machen dieses Verhalten zum Prinzip ihrer Methode der Phosphorsäureabscheidung.

Haeffely[4]) verfährt umgekehrt. Er behandelt frisch bereitete β-Zinnsäure mit überschüssiger Phosphorsäure und erhält eine Verbindung, die ebenfalls in Salpetersäure unlöslich ist. Er gibt die Zusammensetzung an $= 2\,SnO_2 \,.\, P_2O_5 \,.\, 10\,H_2O$.

P. Hautefeuille und J. Margottet[5]) lösen aus Stannichlorid gefälltes Stannihydroxyd in Orthophosphorsäure und erhalten ein in Salpetersäure lösliches Phosphat, das nach dem Glühen die Zusammensetzung $SnO_2 \,.\, P_2O_5$ besitzen soll. Aus der salpetersauren Lösung dieses Phosphats scheidet sich nach wochenlangem Stehen in der Kälte, dagegen schnell in der Wärme, ein gelatinöser Niederschlag ab, der noch nicht genauer untersucht worden ist. Gewiss ist, dass hierbei eine Umwandlung der Stanniionen in β-Zinnsäureanionen erfolgt, welche mit der Phosphorsäure unter Bildung einer komplexen Verbindung reagieren.

Diese ist unlöslich in Wasser und Salpetersäure, teilweise löslich in sehr verdünnter Salzsäure. Um nun auf die Unlöslichkeit dieser Verbindung in Salpetersäure eine Trennung von Antimon und Zinn aufzubauen, ist es notwendig, Chlorionen vollständig auszuschliessen.

Ich versuchte dies zuerst auf folgende Weise. Ich ging von einer genau analysierten Legierung aus, behandelte diese mit Salpetersäure und Weinsäure auf dem Wasserbade und löste dann das Ganze in Ammoniak. Nach Zugabe von Ammoniumphosphat hoffte ich durch Ansäuern mit Salpetersäure das Antimon vollständig in das Filtrat zu bekommen. Die Analysen ergaben zwar vollständige Fällung des Zinns, Antimon wurde jedoch zum grössten Teil mitgefällt. G. Bornemann[6]) hat dies in ähnlicher Weise mit der Lösung der Chloride versucht.

Um nun zu einer salpetersauren, chlorfreien Lösung von Antimon und Zinn zu gelangen, gab es alsdann nur zwei Wege: Erstens, man stellt eine Lösung der Chloride der beiden Metalle her und entfernt das Chlor durch Eindampfen mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Dieser Vorgang ist jedoch wegen der bedeutenden Flüchtigkeit der Chloride

[1]) Journal f. praktische Chemie **54**, 261 (1851).

[2]) Annalen d. Chemie u. Pharmazie **98**, 339 (1856).

[3]) Comptes rendus **54**, 468 (1862); diese Zeitschrift **1**, 366.

[4]) The London, Edinburg and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **10**, 290 (1855).

[5]) Comptes rendus **102**, 1067 (1886).

[6]) Zeitschr. f. angew. Chemie **13**, 635 (1899).

von Antimon und Zinn für quantitative Zwecke vollständig unbrauchbar. Zweitens, man geht von den Metallen aus und bringt diese direkt in salpetersaure Lösung.

Diesen Weg habe ich im folgenden eingeschlagen. Nun löst sich Antimon leicht in Salpetersäure bei Gegenwart von mehrbasischen, organischen Oxysäuren, während Zinn nur bei niedriger Temperatur in Lösung geht. Im andern Falle tritt alsbald vollständige Abscheidung ein.

Bei den folgenden Versuchen fand ich nun, dass sich in einer Legierung, beziehungsweise Mischung von Antimon und Zinn letzteres ganz anders verhält. Behandelt man eine solche mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,21) und Weinsäure bei 40—50° C., so erhält man in kürzester Zeit eine vollständig klare Lösung, die bis zum Kochen erhitzt werden kann, ohne dass eine Fällung entsteht. Aus dieser kochend heissen Lösung kann nun das Zinn durch Phosphorsäure vollständig niedergeschlagen werden, während Antimon quantitativ in Lösung bleibt.

Damit ist das Prinzip des Trennungsverfahrens gegeben. Diese vorstehend erwähnte Induktionserscheinung, welche beim Lösen einer zinn- und antimonhaltigen Legierung auftritt, und welche man vorteilhaft als »induziertes Lösen«[1]) bezeichnen könnte, ähnelt derjenigen, welche durch H. Rose[2]) und später eingehend durch F. H. van Leent[3]) beobachtet worden ist. Sie fanden, dass bei Anwesenheit von Metallen der Eisengruppe (Fe, Al, Cr) das Zinn sich leicht in Salpetersäure löst, und dass selbst nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade die Zinnsäure ihre Löslichkeit in Wasser und Salpetersäure nicht einbüsst.

Ich erspare mir, die Versuche zur Feststellung der Einzelheiten aufzuzählen, und beginne sofort mit der Schilderung der Methode, die so einfach ist, dass ein Misslingen ausgeschlossen erscheint. Einige ergänzende Aufklärungen seien am Schlusse angeführt.

0,5 *g* der Legierung werden mit einer auf 40—50° C. erwärmten Lösung[4]) bestehend aus 15 *cc* Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,42),

[1]) In Analogie mit den „induzierten Fällungen“ und mit den von Kessler zuerst untersuchten „induzierten Oxydationen und Reduktionen“.

[2]) Poggendorff's Annalen **112**, 169 (1835).

[3]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas **17**, 86 (1897) und Moniteur scientifique (4) **12**, II, 866 (1898).

[4]) Man verfährt so, dass man die Weinsäure in den 15 *cc* Wasser unter Erwärmen löst, auf Zimmertemperatur abkühlt und die 15 *cc* Salpetersäure hinzugibt. Die Wärmeentwicklung, die beim Vermischen auftritt, bringt die Lösung auf zirka 40° C.

15 *cc* Wasser und etwa 6 *g* Weinsäure übergossen und an einem erwärmten Orte oder auch bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Im letzteren Falle ist die Lösung erst nach zirka 2—3 Stunden beendigt. Man erhitzt hierauf rasch bis zum beginnenden Kochen und setzt unter Umschwenken der Flüssigkeit 5—30 Tropfen — je nach der Menge des vorhandenen Zinns — 45-prozentige Phosphorsäure (spezifisches Gewicht 1,3) hinzu.[1]) Hierauf verdünnt man mit zirka 300 *cc* siedend heissen Wassers, lässt den Niederschlag auf dem Wasserbade absitzen, was im Verlaufe einer Viertelstunde geschehen ist, und filtriert, indem man zuerst die klare, überstehende Flüssigkeit durch das Filter giesst. Der Niederschlag wird mit heissem, ammoniumnitrathaltigem Wasser ausgewaschen. Seine schleimige Beschaffenheit erschwert das Auswaschen nur bei Anwendung von kalter Waschflüssigkeit. Muss man das Auswaschen aus irgend einem Grunde unterbrechen, so ist es empfehlenswert, beim Wiederbeginn desselben den Niederschlag mit einem Glasstabe aufzurühren. Der Niederschlag wird, noch feucht, soweit als möglich in ein Becherglas gebracht, die auf dem Filter verbliebenen Reste durch erwärmtes Schwefelammonium gelöst und die Lösung zur Hauptmenge zufliessen gelassen. Durch Erwärmen wird der ganze Niederschlag gelöst, hierauf abgekühlt, auf ein grösseres Volumen verdünnt und durch Schwefelsäure das Zinn gefällt. Man lässt nun einige Zeit im Wasserbade stehen, damit sich der grünlichgrau gefärbte Niederschlag absetze, der hierauf durch das Filter dekantiert und auf demselben mit heissem, ammoniumnitrathaltigem Wasser ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen wird die Hauptmenge des Niederschlages auf ein Glanzpapier gebracht, sofort mit dem Trichter bedeckt, das Filter zusammengefaltet und im gewogenen Tiegel eingeäschert. Nach dem Erkalten wird der am Glanzpapier befindliche Niederschlag in den Tiegel gebracht, mit Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,42) oxydiert, im Wasserbade abgedampft, geglüht und als SnO_2 gewogen.

Das Filtrat vom Zinn wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Schwefelammonium in genügender Menge versetzt, erwärmt, mit Essigsäure angesäuert, das gefällte Antimonsulfid im Wasserbade absitzen gelassen

---

[1]) Ein zu grosser Überschuss schadet durchaus nicht, ist aber darum zu vermeiden, weil er das Auswaschen des Antimonniederschlages später erschwert.

und noch warm filtriert.[1]) Es kann auf bekannte Art in Trisulfid oder Tetroxyd übergeführt werden.

Die Bestimmung des Antimons als Tetroxyd erwies sich mir stets als die sicherste und beste. Die Meinung, dass leicht Reduktion und Verflüchtigung eintrete, ist vollkommen ungerechtfertigt. Ich habe diese zuerst von Bunsen[2]) angegebene Methode in folgender Weise ausgeführt.

Das Sulfid wird auf ein Papierfilter gebracht, mit ammoniumnitrathaltigem Wasser ausgewaschen, noch feucht in einen geräumigen Berlinertiegel durch Schwefelammonium hineingelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit rauchender Salpetersäure oxydiert, abermals abgedampft, die Schwefelsäure über einer Asbestplatte abgeraucht und dann der Tiegel direkt mit einer nicht leuchtenden Flamme anfangs vorsichtig, zum Schlusse stark erhitzt. Das erkaltete Tetroxyd hat eine licht ockergelbe Farbe.

Bezüglich der Zinnbestimmung ist noch folgendes zu bemerken. Hat man die ursprünglich gefällte β-Zinnphosphorsäure in Schwefelammonium unter Erwärmen gelöst, so muss man vor dem Ansäuern wieder abkühlen, weil man sonst einen olivschwarzen Niederschlag erhält, der wegen seiner schleimigen Beschaffenheit schwerer auszuwaschen ist. Aber noch eine andere Eigenschaft macht ihn für quantitative Zwecke ungeeignet. Er gerät nämlich nach dem Trocknen häufig in eine so lebhafte Eigenbewegung, dass ein Verlust unvermeidlich ist. Über diese Verbindung werde ich in einer später erscheinenden Abhandlung berichten.

Aber auch der nach dem Verfahren erhaltene Niederschlag ist noch immer sehr dunkel gefärbt, wenn ihm auch die unangenehmeren Eigenschaften der olivschwarzen Verbindung fehlen. Eine nahezu gelbe Fällung kann man erhalten, wenn man die β-Zinnphosphorsäure mit Schwefelalkalien längere Zeit, zum Beispiel über Nacht, in der Kälte stehen lässt und dann erst ansäuert. Wenn die Zeit es gestattet, kann dieses Verfahren ja angewendet werden.

Die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens soll durch folgende Belege gezeigt werden.

---

[1]) Längeres Stehen der bereits zersetzten, sulfalkalischen Lösung ist zu vermeiden, weil sich hierbei Kristalle von saurem weinsaurem Ammonium abscheiden, welche sich durch Auswaschen schwer entfernen lassen.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. **106**, 1 (1858) und **192**, 316 (1878); vergl. auch Brunck, diese Zeitschrift **34**, 171 (1895) und Henz, Zeitschrift f. anorganische Chemie **37**, 24 (1903).

Britanniametall, analysiert nach Rose.
10,10 % Sb und 89,90 % Sn.

Abgewogene Menge der Legierung g	Gefunden Sb_2O_4 g	Gefunden SnO_2 g	Sb %	Sn %
0,6420	—	0,7328	—	89,95
0,5126	—	0,5856	—	90,03
0,4728	—	0,5394	—	89,94
0,5072	—	0,5790	—	89,96
0,5928	0,0752	0,6778	10,01	90,05
0,5706	0,0723	0,6506	10,00	89,96

Britanniametall, analysiert nach der Methode Clarke-Dewey.
8,28 % Sb und 91,63 % Sn.

Abgewogene Menge der Legierung g	Gefunden Sb_2O_4 g	Gefunden SnO_2 g	Sb %	Sn %
0,4372	0,0454	0,5092	8,18	91,78
0,5048	0,0510	0,5894	7,97	92,01

Mischungen von fein verteilten Metallen.
1) 21,26 % Sb und 78,74 % Sn.

Abgewogen g	Gefunden Sb_2O_4 g	Gefunden SnO_2 g	Sb %	Sn %
0,4474 Sn 0,1208 Sb	0,1526	0,5672	21,13	78,72

2) 50,18 % Sb und 49,82 % Sn.

Abgewogen g	Gefunden Sb_2S_3 g	Gefunden SnO_2 g	Sb %	Sn %
0,2496 Sn 0,2514 Sb	0,3528	0,3162	50,30	49,75

3) 89,96 % Sb und 10,04 % Sn.

Abgewogen *g*		Gefunden SnO_2 *g*	Sb %	Sn %
0,0502 Sn 0,4500 Sb	—	0,0634	—	9,98

Hat man eine Legierung, welche neben Zinn und Antimon noch andere Metalle enthält, so verfährt man in ähnlicher Weise. Die Legierung wird, wie früher angegeben, gelöst, das Zinn gefällt, mit heissem Wasser verdünnt, absitzen gelassen und durch das Filter dekantiert. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit heisser Normalsalpetersäure ausgewaschen, was mit 150 bis 200 *cc* geschehen ist, soweit als möglich mit Hilfe des Glasstabes in ein Becherglas gebracht, die am Filter verbliebenen Reste durch Schwefelammonium — bei Gegenwart von Kupfer durch Schwefelnatrium — gelöst und zu dem Niederschlag fliessen gelassen. Nachdem man ihn in Lösung gebracht hat, wird dieselbe durch das vorige Filter geschickt, um etwaige Spuren von ungelösten Sulfiden zurückzuhalten, mit dem verdünnten Lösungsmittel ausgewaschen und dann wie früher das Zinn aus der sulfalkalischen Lösung durch Schwefelsäure gefällt und bestimmt.

Das Filtrat, in welchem sich Antimon und die übrigen Metalle befinden, wird neutralisiert, mit Natrium-, beziehungsweise Ammoniumsulfidlösung versetzt, auf dem Wasserbade zum Absetzen der Sulfide erwärmt, filtriert und mit dem verdünnten Fällungsmittel ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird wie früher durch Essigsäure das Antimon gefällt und wie oben bestimmt.

Die Behandlung der Sulfide am Filter ergibt sich ohne weiteres. Auf diese Weise habe ich zwei Lagermetalle ohne Schwierigkeit analysiert.

Abgewogen:	0,6016 *g*.				
Gefunden:	0,1462 «	$PbSO_4$	=	16,60 %	Pb
	0,5170 «	SnO_2	=	67,72 «	Sn
	0,0564 «	Sb_2O_4	=	7,40 «	Sb
	0,0474 «	Cu_2S	=	6,30 «	Cu
	0,0162 «	ZnO	=	2,16 «	Zn
				100,18 %	

Abgewogen:	0,5998 *g*.			
Gefunden:	0,3788 «	$PbSO_4$	=	43,15 % Pb
	0,3546 «	SnO_2	=	46,58 « Sn
	0,0728 «	Sb_2O_4	=	9,58 « Sb
	0,0058 «	Cu_2S	=	0,77 « Cu
				100,08 %

Um die Methode der Trennung von Antimon und Zinn allgemein anwendbar zu machen, wäre es notwendig — abgesehen von der Anwesenheit von Arsen — aus der sulfalkalischen Lösung auf einfache Weise die beiden Metalle niederzuschlagen.

Ich versuchte dies durch Anwendung von Aluminiumstaub, indem ich den gefällten Metallschwamm über Asbest filtrierte und, ohne von demselben zu entfernen, in angegebener Weise behandelte. Die Resultate für Antimon waren vollständig genau, aber die Bestimmung des Zinns ergab ein bedeutendes Manko, indem Zinn während der Filtration wieder zum Teil in Lösung geht.

Dagegen führt die elektrolytische Fällung der Metalle aus schwefelammoniakalischer Lösung sicher zum Ziele, worüber gelegentlich berichtet werden soll.

Dem Vorstand unseres Laboratoriums, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Vortmann, spreche ich für das meinen Versuchen entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie der technischen Hochschule, im Oktober 1905.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Von

B. Schmitz.

(Mitteilung aus der schweizerischen agriculturchemischen Anstalt Zürich.)

Wir verdanken der Arbeit von Hugo Neubauer wichtige Aufklärungen über die Zusammensetzung des Magnesiumammoniumphosphatniederschlages. Besonders wichtig war die Entdeckung, dass sich beim Glühen des Magnesiumammoniumphosphats, das nach dem Verfahren von Peitzsch, Rohn und Wagner dargestellt wurde, Phosphorsäure verflüchtigt. Allein deshalb schon kam auch diese Art der Fällung bei

meinen Versuchen ausser Betracht. Vielmehr musste man vor allem die Gewissheit haben, dass nach dem Glühen noch alle Phosphorsäure im Niederschlage vorhanden sei, wie dieses wenigstens beim Verfahren nach Maercker der Fall ist.

Neubauer sagt, dass bei einem Überschuss von Magnesiumsalz nur dann reines Magnesiumammoniumphosphat ausfällt, wenn bei seinem Entstehen bloss so viel freies Ammoniak vorhanden ist, als zu seiner Abscheidung eben ausreicht. Jeder Überschuss von Ammoniak bewirke, dass der Niederschlag zu viel Magnesia enthalte. (Niederschlag nach Maercker.) Auf Grund dieser Tatsachen versuchte Neubauer nun durch langsames Zutröpfeln von Ammoniak in eine neutrale Lösung von Phosphorsäure und Magnesiumsalz im Überschuss, den richtig zusammengesetzten Niederschlag zu erhalten. Zuweilen gelang ihm dieses auch, jedoch in der Regel erhielt er zu hohe Resultate, und zwar bis auf 1,5 *mg*.

Meine ersten Versuche wurden in ähnlicher Weise ausgeführt nur mit dem Unterschiede, dass ich das Ammoniak in die siedend heisse Lösung einträpfeln liess. Gibbs hat bereits eine Methode ausgearbeitet die auf Fällung in heisser Lösung beruht, fügte aber das Ammoniak erst zu der erkalteten Flüssigkeit. Dadurch, dass das Magnesiumammoniumphosphat sich in der heissen Flüssigkeit langsamer ausscheidet, hoffte ich durch diese Modifikation zu erreichen, dass das allmähliche Erkalten das etwa vorhandene überschüssige Ammoniak so langsam zur Wirkung brächte, als zur Bildung des normalen Magnesiumammonphosphats nötig ist. Es gelang mir auch in den meisten Fällen, richtige Resultate zu erhalten, sogar bei Anwendung sehr grosser Substanzmengen; jedoch muss dabei mit so peinlicher Vorsicht zu Werke gegangen werden, dass dieses Verfahren kaum in der Praxis Anwendung finden wird. Die erhaltenen Resultate sind jedoch von so guter Übereinstimmung, dass es gerechtfertigt erscheint, dieses Verfahren mitzuteilen.[1])

I. Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung mit Magnesia ohne vorhergehende Molybdänfällung.

Zur Fällung gebrauchte ich schwach saures Magnesiagemisch. Zu dessen Herstellung wurden 55 *g* Magnesiumchlorid und 105 *g* Ammoniumchlorid in Wasser gelöst, auf ein Liter aufgefüllt und eventuell filtriert,

[1]) Nachträgliche Versuche haben gezeigt, dass die Reaktion bei Anwesenheit von viel Ammoniumchlorid bedeutend günstiger verläuft. Diese Art der Fällung kann auch zur Bestimmung der Magnesia angewendet werden.

das Filtrat wurde alsdann nach Zusatz von einigen Tropfen Methylorange mit Salzsäure schwach angesäuert.

Als Ausgangsmaterial nahm ich reines Kaliummonophosphat mit einem theoretischen Gehalt von 52,14 % P_2O_5.

Bei kleineren Substanzmengen von 0,5 *g* wurde das Magnesiumpyrophosphat in Salpetersäure gelöst und mit Molybdän- und Leimlösung titriert. (Methode von Dr. E. A. Grete.)

Durch Titration wurden meistens im gelösten Magnesiumpyrophosphat gleich viel Kubikzentimeter Molybdänlösung verbraucht wie in der gleichen Menge Kaliummonophosphat direkt.

Bei Ausführung der Bestimmungen wurde das abgewogene Kaliummonophosphat in wenig Wasser gelöst, mit einem grossen Überschuss von angesäuertem Magnesiagemisch und einer konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Alsdann liess ich unter Umrühren mit der Wasserturbine, $2^1/_2$-prozentiges Ammoniak zufliessen, bis der Niederschlag anfing sich auszuscheiden, und regulierte alsdann den Ammoniakzufluss derart, dass in einer Minute zirka 4 Tropfen zuflossen. Entstand eine milchartige Trübung, so musste diese wieder in Salzsäure gelöst werden. Man muss sehr darauf achten, dass der zuerst entstehende Niederschlag kristallinisch ausfällt. Wenn sich dann eine grössere Menge Magnesiumammonphosphat abgeschieden hat, kann man den Ammoniakzusatz mehr und mehr beschleunigen. Ein nachträgliches Erhitzen, nachdem sich bereits der Niederschlag abgeschieden hat, ist nicht vorteilhaft, weil sich sonst die Kristalle so fest an die Wände des Glases ansetzen, dass sie nachher mechanisch nicht mehr quantitativ zu entfernen sind. Sobald Phenolphtaleïn schwach rot gefärbt wird oder die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht, stellt man das Rührwerk ab und lässt vollständig erkalten. Alsdann fügt man noch etwas (etwa $^1/_5$ des Flüssigkeitsvolumens) konzentriertes Ammoniak hinzu und kann dann nach 10 Minuten schon filtrieren. Nachdem vollständig mit $2^1/_2$-prozentigem Ammoniak ausgewaschen wurde, bringt man den Niederschlag mit dem Filter noch feucht in den Platintiegel, trocknet über dem Bunsenbrenner mit ganz kleiner Flamme und verstärkt dieselbe nachher etwas, um das Filter zu veraschen. Dann wird der Niederschlag sehr vorsichtig mit einem starken Platindraht zerdrückt und schliesslich auf dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht. War die Abnahme nach 15 Minuten langem Glühen nicht grösser als 0,3 *mg*, so wurde das Gewicht als konstant betrachtet.

Als Faktor für P_2O_5 aus $Mg_2P_2O_7$ wurde 0,637572 angewandt.

In 3 *g* KH_2PO_4 wurden gefunden:

	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	% P_2O_5
1.	2,4487	1,5612	52,04 %
2.	2,4492	1,5615	52,05 «
3.	2,4483	1,5609	52,03 «
4.	2,4485	1,5611	52,04 «

In 2 *g* KH_2PO_4 wurden gefunden:

	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	% P_2O_5
5.	1,6325	1,0408	52,04 %
6.	1,6313	1,0401	52,00 «
7.	1,6330	1,0412	52,06 «
8.	1,6324	1,0408	52,04 «
9.	1,6325	1,0408	52,04 «
10.	1,6332	1,0413	52,07 «

In 1 *g* KH_2PO_4 wurden gefunden:

	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	% P_2O_5
11.	0,8162	0,5204	52,04 %
12.	0,8160	0,5203	52,03 «
13.	0,8160	0,5203	52,03 «
14.	0,8161	0,5203	52,03 «

In 0,5 *g* KH_2PO_4 wurden gefunden:

	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	% P_2O_5	1 *cc* Molybdänlösung entspricht 0,0025 *g* P_2O_5 Magnesiumpyrophosphat in Salpetersäure gelöst und mit Molybdänlösung und Leim (nach Dr. Grete) titriert: Molybdänlösung *cc*	P_2O_5
15.	0,4080	0,2601	52,03 %	= 104,0	= 0,2600
16.	0,4082	0,2603	52,05 «	= 104,15	= 0,26037
17.	0,4080	0,2601	52,03 «	= 103,95	= 0,25987
18.	0,4083	0,2603	52,06 «	= 104,0	= 0,2600
19.	0,4079	0,2601	52,01 «	= 104,1	= 0,26025
20.	0,4082	0,2603	52,05 «	= 104,1	= 0,26025
21.	0,4077	0,2599	51,99 «	= 104,05	= 0,2601
22.	0,4079	0,2601	52,01 «	= 104,1	= 0,26025

In 0,5 *g* KH_2PO_4 wurden durch Titration mit Molybdänlösung und Leim direkt gefunden:

	Molybdänlösung *cc*	P_2O_5	% P_2O_5	
23.	104,0	= 0,2600	52,00 %	Mittel = 52,04 %
24.	104,15	= 0,26037	52,07 «	

Wie vorstehende Zahlen beweisen, wurde in der ursprünglichen Substanz gleich viel Phosphorsäure titriert als in dem gelösten Magnesiumpyrophosphat. Ebenso ergab das Gewicht des Magnesiumpyrophosphats mit dem Faktor 0,637572 multipliziert den titrierten Gehalt an Phosphorsäure, und ausserdem waren die Resultate aus 3, 2, 1 und 0,5 *g* Substanz unter einander proportional.

Diese Tatsachen sprechen dafür, dass das von mir gewogene Magnesiumpyrophosphat die richtige Zusammensetzung hatte. Trotzdem erhielt ich bei dieser Zahlenreihe auch einzelne etwas abweichende Resultate.

Es wurden in 0,5 *g* KH_2PO_4 noch gefunden

	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5		Magnesiumpyrophosphat in Salpetersäure gelöst und mit Molybdänlösung titriert *cc*		P_2O_5
25.	0,4087	0,2606	=	104,0	=	0,2600
26.	0,4068	0,2593	=	103,5	=	0,25875
27.	0,4074	0,2598	=	103,6	=	0,2590

Diese Zahlen zeigen eine nicht befriedigende, wenn auch genügende, Übereinstimmung des Befundes der Gewichtsanalyse mit der Titration wegen unrichtiger Zusammensetzung des Magnesiumpyrophosphats.

Durch die Fällung in heisser Lösung wird also die Ausscheidung des Magnesiumammoniumphosphats verzögert; dieses geschieht aber noch in einem bedeutend stärkeren Mafse, wenn zugleich Molybdänsäure vorhanden ist, also wenn man nach der Molybdänmethode arbeitet. Nachdem ich auf verschiedene Arten versucht hatte, die Phosphorsäure mit Magnesium auszufällen, lieferte mir folgendes einfache Verfahren, welches für die Praxis sehr zu empfehlen ist, ausgezeichnete Resultate.

II. Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode mit modifizierter Magnesiafällung.

Erforderliche Lösungen:

1. Eine Molybdänsäurelösung, Ammonnitrat enthaltend (nach Wagner).
2. Ein mit Salzsäure schwach angesäuertes Magnesiagemisch (wie oben angegeben).
3. Zum Auswaschen des Phosphorsäuremolybdänniederschlages zirka 7-prozentige Ammonnitratlösung, pro Liter 10 *cc* konzentrierte Salpetersäure enthaltend.
4. Eine Phenolphtaleïnlösung, zirka 1 *g* in 100 *cc* Alkohol.
5. $2^1/_2$-prozentiges Ammoniak.

Als Ausgangsmaterial wurde wie von Neubauer reines Silberphosphat genommen mit dem theoretischen Gehalt von 16,95 % P_2O_5. Die Phosphorsäure wird mit Molybdänsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt, einigemal umgerührt und nach etwa 2 Stunden durch ein dichtes Filter filtriert. Nach genügendem Dekantieren und Auswaschen mit 7-prozentiger Ammonnitratlösung löst man in Ammoniak, filtriert durch dasselbe Filter und wäscht das Becherglas und Filter mit $2^1/_2$-prozentigem Ammoniak aus. Dann versetzt man das Filtrat mit Salzsäure, bis sich der gelbe Niederschlag noch eben wieder löst, fügt angesäuertes Magnesiagemisch im Überschusse hinzu und erhitzt zum Sieden. Nachdem etwas Phenolphtaleïnlösung hinzugefügt wurde, lässt man unter Umrühren aus einer Bürette zirka $2^1/_2$-prozentiges Ammoniak möglichst schnell zufliessen, bis die Flüssigkeit ganz schwach gerötet erscheint. Das Zufliessen hat deshalb schnell zu geschehen, damit das Ammoniak zu der Flüssigkeit kommt, so lange diese noch möglichst heiss ist. Alsdann lässt man, ohne weiter umzurühren, vollständig erkalten, fügt noch etwas konzentriertes Ammoniak (zirka $^1/_5$ des Flüssigkeitsvolumens) hinzu und kann 10 Minuten nachher schon filtrieren. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit dem Filter noch feucht in einen Platintiegel gebracht und mit ganz kleiner Flamme über dem Bunsenbrenner getrocknet. Darauf steigert man die Temperatur zum Veraschen des Filters und glüht auf dem Gebläse, bis die Masse weiss erscheint und nach 15 Minuten langem Glühen nicht mehr als 0,2 *mg* abnimmt. Es ist ratsam, auch hier den Niederschlag, bevor er auf das Gebläse gebracht wird, mit einem starken Platindraht äusserst vorsichtig zu zerstossen, was ein weniger langes Glühen notwendig macht. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind genau, und selbst bei grösseren Mengen Ammonsalzen und bei verschiedenen Flüssigkeitsmengen wurden keine Abweichungen konstatiert.

Die in der folgenden Versuchsreihe angegebenen, gewogenen Mengen Magnesiumpyrophosphat wurden in Salpetersäure gelöst und durch Titration mit Molybdänlösung und Leim auf den Phosphorsäuregehalt geprüft. Ausserdem wurde annähernd die gleiche Quantität ursprünglicher Lösung zum Vergleich direkt titrimetrisch bestimmt. Der durch Titration erhaltene Molybdänniederschlag wurde bei einer Reihe von Bestimmungen wieder nach der gravimetrischen Methode weiter behandelt, jedoch fielen diese Resultate, welche auf der folgenden Tabelle mit * bezeichnet sind, stets etwas zu hoch aus.

Phosphorsäurebestimmung in reinem Silberphosphat nach der Molybdänmethode mit modifizierter Magnesiafällung, sowie Kontrolle des Magnesiumpyrophosphats durch Titration mit Molybdänlösung und Leim.
(Titrationsmethode nach Dr. Grete).

1 *g* Ag_3PO_4 entspricht theoretisch 0,2658 *g* $Mg_2P_2O_7$ = 0,1695 *g* P_2O_5.
Faktor für P_2O_5 zu Mg_2P_2O = 0,637572.
Bei der Titration entspricht 1 *cc* Molybdänlösung = 0,0025 *g* P_2O_5.

Abkürzungen: tit. Nied. = der durch Titration erhaltene Molybdänniederschlag.
Mo-Methode = Molybdänmethode mit modifizierter Magnesiafällung.

Der durch Titration erhaltene Molybdänniederschlag wurde in verschiedenen Fällen nach der Molybdänmethode mit modifizierter Magnesiafällung weiter behandelt. Man erhielt dann aber mitunter etwas zu hohe Resultate, welche auf der Tabelle mit * bezeichnet sind.

	Lösung *g*	Ag_3PO_4 *g*	Bemerkungen über die Art der Arbeitsweise	Durch Titration verbrauchte Molybdänlösung *cc*	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$ berechnet auf 1 *g* Ag_3PO_4	P_2O_5 berechnet auf 1 *g* Ag_3PO_4	P_2O_5 %
1.	54,290	1,0833	direkt titriert	73,4	—	0,1835	0,2657	0,1694	16,94
			tit. Nied. nach Mo-Methode	—	0,2890	0,1843	0,2668	0,1701	17,01 *
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	73,35	—	0,1834	0,2656	0,1693	16,93
2.	52,862	1,0548	direkt titriert	71,55	—	0,1789	0,2660	0,1696	16,96
			tit. Nied. nach Mo-Methode	—	0,2807	0,1790	0,2662	0,1697	16,97 *
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	71,25	.	0,1781	0,2649	0,1689	16,89

3.	49,458	0,9869	Mo-Methode	—	0,2616	0,1668	0,2650	0,1690	16,90
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	66,6	—	0,1665	0,2646	0,1687	16,87
			tit. Nied. nach Mo-Methode	—	0,2616	0,1668	0,2650	0,1690	16,90 *
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst u. wieder Mo-Methode	—	0,2601	0,1658	0,2635	0.1680	16,80
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	66,3	—	0,1658	0,2635	0,1680	16,80
4.	50,807	1,0138	Mo-Methode	—	0,2691	0,1717	0,2657	0,1694	16,94
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	68,7	—	0,1718	0,2657	0,1694	16,94
			tit. Nied. nach Mo-Methode	—	0,2699	0,1721	0,2661	0,1697	16,97 *
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	68,3	—	0.1684	0,2641	0,1684	16,84
5.	50,065	0,9990	Mo-Methode	—	0,2654	0.1692	0,2657	0,1694	16,94
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	67,55	—	0,1689	0,2651	0,1690	16,90
			tit. Nied. nach Mo-Methode	—	0,2653	0,1693	0,2656	0,1693	16,93 *
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	67,35	—	0,1684	0,2643	0,1685	16,85
6.	50,489	1,0075	Mo-Methode	—	0,2677	0.1707	0,2657	0,1694	16,94
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	68,05	—	0.1701	0,2649	0,1689	16,89
7.	49,878	0,9953	Mo-Methode	—	0.2643	0,1685	0,2656	0,1693	16,93
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	67,35	—	0,1684	0,2654	0,1692	16,92
8.	50,105	0,9998	Mo-Methode	—	0.2656	0,16934	0,2657	0,1694	16,94
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	67,7	—	0,1693	0,2656	0,1693	16.93

	Lösung	Ag_3PO_4	Bemerkungen über die Art der Arbeitsweise	Durch Titration verbrauchte Molybdänlösung	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	P_2O_5
							berechnet auf 0,5 *g* Ag_3PO_4		
	g	*g*		*cc*					%
9.	28,544	0,5696	direkt titriert	38,65	—	0,0966	0,1330	0,0848	16,96
10.	28,866	0,5760	direkt titriert	39,0	—	0,0975	0,1327	0,0846	16,92
11.	35,323	0,7049	Mo-Methode	—	0,1870	0,1192	0,1327	0,0846	16,92
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	47,75	—	0,1194	0,1329	0,0847	16,94
12.	32.749	0,6535	Mo-Methode	—	0,1740	0,1109	0,1332	0,0849	16,98
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	44,15	—	0,1104	0,1324	0.0844	16,88
13.	24,423	0,4873	Mo-Methode	—	0,1292	0,0824	0,1325	0,0845	16,90
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	32,95	—	0,0824	0,1325	0,0845	16,90
14.	29,640	0,5915	direkt titriert	40,10	—	0,1003	0,1329	0,0847	16,94
			tit. Nied. nach Mo-Methode	—	0,1575	0,1004	0,1331	0,0849	16,97 *
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	40,10	—	0,1003	0.1329	0,0847	16.94
15.	24,338	0,4856	Mo-Methode	—	0,1290	0,0823	0,1329	0,0847	16,94
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	32,80	—	0.0820	0,1324	0,0844	16,88

16.	22,672	0,4542	Mo-Methode	—	0,1207	0,0770	0,1329	0,0847	16,94
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	30,60	—	0,0765	0,1321	0,0842	16,84
17.	21,980	0,4386	Mo-Methode	—	0,1168	0,0744	0,13304	0,0848	16,96
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	29,80	—	0,0745	0,1332	0,0849	16,98
							berechnet auf 0,2 *g* Ag_3PO_4		
18.	8,436	0,1683	direkt titriert	11,40	—	0,0285	0,0531	0,03387	16,94
			tit. Nied. nach Mo-Methode	—	0,0452	0,0288	0,0537	0,03425	17,25 *
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	11,40	—	0,0285	0,0531	0,03387	16,94
19.	9,291	0,1845	Mo-Methode	—	0,0493	0,0314	0,0532	0,0339	16,95
20.	9,511	0,1898	Mo-Methode	—	0,0507	0,0323	0,0534	0,03406	17,03
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	12,90	—	0,0323	0,0534	0,03406	17,03
21.	10,942	0,2183	Mo-Methode	—	0,0582	0,0371	0,0533	0,0340	17,00
			$Mg_2P_2O_7$ gelöst tit.	14,90	—	0,0373	0,0535	0,03413	17,065

Ausser dieser Reihe wurden 2 Bestimmungen nach der Molybdänmethode mit modifizierter Magnesiafällung in 2 *g* Ag_3PO_4 ausgeführt.

Gefunden $\begin{cases} = 0{,}5322\,g\ Mg_2P_2O_7 = 0{,}3393\,g\ P_2O_5 = 16{,}97\ \%\ P_2O_5. \\ = 0{,}5317 \text{ « } \quad \text{ « } = 0{,}3390 \text{ « } \text{ « } = 16{,}95 \text{ « } \text{ « } \end{cases}$

Dieses Magnesiumpyrophosphat enthielt meistens einige gelbliche Punkte, was vielleicht daher kommt, dass bei der Titration mit Molybdänlösung und Leim öfters zum Kochen erhitzt wurde. Wurde dieses Magnesiumpyrophosphat in Salpetersäure gelöst und wieder mit Molybdänlösung und Leim titriert, so erhielt man wieder normale Zahlen, das heisst immer wurde eine ganz schwache Abnahme konstatiert, was natürlich bei so vielen Operationen begreiflich ist.

In der Versuchsreihe, deren Ergebnisse in vorstehender Tabelle mitgeteilt sind, wurde aus 20 *g* reinem Silberphosphat das Silber mit Salzsäure abgeschieden, die Flüssigkeit stark eingeengt, mit etwa 50 *cc* konzentrierter Salpetersäure erhitzt und mit Wasser auf 1 Liter gebracht.

Die gesamte Flüssigkeit aus 20 *g* Silberphosphat wog 1002,3 *g*, von welcher für jede Bestimmung die betreffende Quantität abgewogen wurde.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

2. Auf angewandte Chemie bezügliche.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Über die Urmasse für die Titerstellung bei der Mafsanalyse hat W. Fresenius[1]) in dem Bericht der zweiten Unterkommission der internationalen Analysen-Kommission referiert.

Es handelt sich dabei im wesentlichen um eingehende Arbeiten von G. Lunge[2]), S. P. L. Sörensen[3]) und J. Sebelien.[4]) Dieselben sind zum Teil in dieser Zeitschrift erschienen, erlauben aber im übrigen einen Auszug nicht wohl, weshalb wir auf die zitierten Originalabhandlungen verweisen müssen.

[1]) Bericht der internationalen Analysen-Kommission an den VI. Kongress für angewandte Chemie in Rom 1906. Zürich 1906 Zürcher und Furrer, S. 71.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie **17**. 195; **18**, 1520. Diese Arbeiten enthalten noch eine Reihe anderer wesentlicher Angaben über Mafsanalysen.

[3]) Diese Zeitschrift **44**, 141, 156 und **45**, 217.

[4]) Chemiker-Zeitung **29**, 638.

Das Ergebnis dieser Studien fasst der Berichterstatter der Unterkommission in den Satz zusammen:

»Es kann demnach jetzt als festgestellt betrachtet werden, dass das Natriumkarbonat (nach Lunge getrocknet) und das Natriumoxalat (nach Sörensen) als Ursubstanzen für die Azidimetrie gleich gute Dienste leisten, selbst wenn eine möglichst grosse Genauigkeit angestrebt wird, nur muss man bei der Zersetzung des Natriumoxalates darauf achten, entweder eine Weingeistflamme als Wärmquelle, oder, bei Anwendung eines Bunsenbrenners, die von Lunge angegebene durchlochte Asbestplatte zu benutzen.«

Im Anschluss hieran erwähnen wir noch die beiden Referate auf dem 5. internationalen Kongress für angewandte Chemie über einheitliche Titersubstanzen von J. Wagner[1]) und O. Kühling[2]) und lassen die von diesen Autoren damals aufgestellten Leitsätze folgen:

J. Wagner schlug vor:

»1. Die Titerstellungen maſsanalytischer Lösungen sollen nur maſs- »analytisch mit Hilfe fester Titerstoffe erfolgen, und zwar entweder »durch maſsanalytische Reaktion mit solchen, oder durch maſs- »analytisch bewirkten Vergleich mit Hilfe einer Vergleichslösung. »Also zum Beispiel durch unmittelbaren Vergleich, Ätzlauge mit »Säuren, dagegen mittelbar verschiedene Säuren durch Baryt; »Permanganat direkt durch Eisen oder Tetroxalat, mittelbar »gegen Kaliumchromat mittels Thiosulfats.

»2. Die Reinheit oder der Wirkungswert eines zur Titerstellung be- »nutzten Stoffes muss durch Vergleich mit zwei anderen derartigen »Stoffen festgestellt werden. Es ist nicht nötig, dass dies in »derselben Reaktion geschieht. So könnte KHJ_2O_6 alkalimetrisch »mit Tetroxalat, jodometrisch mit Kaliumbromat verglichen werden.

»Statt jeweilig abgewogener Mengen fester Stoffe können »auch unter Berücksichtigung der Temperatur dargestellte Lösungen »verwendet werden, vorausgesetzt, dass diese einer Veränderung »ausser durch Verdunstung nicht unterworfen sind. Als solche »in diesem Sinne konstante Lösungen können angesehen werden die »Salzsäure, Natriumkarbonat, Kaliumbijodat, Kaliumdichromat, »Chlornatrium und Chlorkalium, sowie arsenige Säure.

[1]) Bericht über den V. internationalen Kongress für angewandte Chemie in Berlin I, 314.

[2]) Bericht über den V. internationalen Kongress für angewandte Chemie in Berlin I, 322.

35*

»3. Als Titerstoffe, die zur Einstellung der Lösungen oder zur Prü- »fung anderer Titerstoffe anwendbar erscheinen und für die eine »anerkannte Vorschrift zur Reindarstellung wünschenswert er- »scheint, sind zunächst zu bezeichnen:

»Kaliumbijodat,
»Kaliumbitartrat,
»Kaliumtetroxalat,
»Bernsteinsäure,
»Zimtsäure,
»Salizylsäure,
»Benzoësäure,
»Natriumkarbonat,
»eventuell Borax.«

Kaliumdichromat,
Kaliumbromat,
Kaliumbijodat,
Natriumbromat,
Kaliumbromat,

Natriumchlorid.
Kaliumchlorid,

O. Kühling schlug vor:

»1. Kaliumtetroxalat zur direkten Einstellung kohlensäurefreier Basen »und von Permanganatlösungen und zur indirekten Einstellung »schwacher Säuren.

»2. Natriumkarbonat
»3. Borax $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$ } zur Einstellung starker Säuren.

»4. Kaliumdichromat zur direkten Einstellung von Thiosulfatlösungen, »eventuell indirekt für Permanganat.

»5. Arsenige Säure zur Einstellung von Jodlösungen und zur direkten »Darstellung von Arsenlösungen.

»6. Chlornatrium zur direkten Einstellung von Silber- und zur in- »direkten Einstellung von Rhodanlösungen.«

Gegen diese Vorschläge hat Lunge in seiner oben erwähnten Arbeit eine Reihe von Einwänden erhoben. Insbesondere hat er das von Meineke empfohlene Kaliumbijodat für nicht so leicht rein darstellbar befunden wie dieser Autor und Kühling. Auf eine hierüber entstandene Kontroverse zwischen Kühling[1]) und Lunge[2]) können wir nur verweisen.

Desgleichen sei auch eine Empfehlung des Kaliumbijodats durch Charles E. Caspari[3]) nur erwähnt.

---

[1]) Chemiker-Zeitung **28**, 506.

[2]) Ebenda **28**, 701.

[3]) Pharmac. Review **22**, 371; durch Chem. Zentralblatt **75**, **II**, **1480**.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung des Arsens in Eisen und Stahl lässt sich nach G. L. Norris[1]) die bei der Bestimmung im Kupfer übliche Methode durch Destillation mit Eisenchlorid vorteilhaft anwenden. Da Eisenchlorid und Salzsäure nur schwer vollkommen arsenfrei zu erhalten sind, ist es zunächst erforderlich diese Reagenzien vor dem Gebrauche zu reinigen. Zu diesem Zwecke löst man 100 *g* Eisenchlorid in 150 *cc* starker Salzsäure, gibt 2 *g* reines, gepulvertes Zink hinzu und erhitzt, sobald das Zink gelöst ist, 10 Minuten zum Kochen. Man versieht einen 500 *cc* fassenden Erlenmeyer'schen Kolben mit einem Tropftrichter und einer Ableitungsröhre, welche in ein Becherglas mit 300 *cc* kaltem Wasser eintaucht und so eingerichtet ist, dass die meiste Salzsäure bei der Destillation wieder zurücktropft. 10 *g* Eisen oder Stahl werden in den Kolben gebracht und mit der gereinigten Eisenchloridlösung gelinde erwärmt, bis das Eisen gelöst ist, worauf die Lösung alsdann 15 Minuten lang in lebhaftem Kochen erhalten wird. Das in der Vorlage enthaltene Arsentrichlorid kann nun mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Trisulfid oder auch nach einer der anderen bekannten Methoden bestimmt werden.

Zur mafsanalytischen Bestimmung des Thalliums hat V. Thomas[2]) eine Methode vorgeschlagen, welche auf der gleichen Reaktion beruht, wie das von W. Feit[3]) benutzte Verfahren. Feit versetzt die Lösung des Thallisulfats mit Jodkalium und erhält durch Umsetzung des entstehenden Thalliumjodids einen Niederschlag von Thalliumjodür und freiem Jod. Das ausgeschiedene Jod wird mit überschüssiger arseniger Säure in Jodwasserstoffsäure übergeführt und der Überschuss der arsenigen Säure mit Jodlösung zurücktitriert.

Thomas führt zunächst das Thallosalz durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure in das Thallisalz über und kocht bis zum vollständigen Verjagen des freien Chlors. Die entsprechend verdünnte Lösung wird alsdann nach einander mit einem Überschuss einer titrierten Lösung von Natriumhyposulfit, einem Überschuss von jodsäurefreiem Jodkalium und mit 1 *cc* Stärkelösung versetzt. Hierauf lässt man Jodlösung bis

1) Journ. of the Soc. of chem. Industry **21**, 393.

2) Comptes rendus **134**, 655.

3) Diese Zeitschrift **28**, 314 (1889).

zur Blaufärbung zufliessen. Die Methode ist sowohl bei verdünnten, als auch bei sehr konzentrierten Lösungen anwendbar. Die Gegenwart von Ammon- und Alkalisalzen beeinflusst die Bestimmungen nicht.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens benutzten F. Seiler und A. Verda[1]) die kolorimetrische Methode mit Kaliumferrocyanid, die kolorimetrische Methode mit Ammoniumrhodanat und eine von ihnen ausgearbeitete, kombinierte Titriermethode.

Bei der Methode mit Kaliumferrocyanid versetzen die Verfasser zur Herstellung der Vergleichslösung 1 *cc* Eisenchloridlösung, entsprechend 0,001 *g* Eisen, mit 3 *cc* einer einprozentigen Ferrocyankaliumlösung und verdünnen auf 200 *cc*. Die zu untersuchende Substanz wird in eine Eisenchloridlösung umgewandelt, die Lösung neutralisiert, mit 5 Tropfen Salzsäure wieder angesäuert und in einen Messzylinder von 200 *cc* gebracht; alsdann werden 3 *cc* einer einprozentigen Ferrocyankaliumlösung zugesetzt und es wird auf 200 *cc* verdünnt. Man erhält eine blaue Lösung, die gewöhnlich mehr gefärbt ist als die Vergleichslösung. Man nimmt daher 20 *cc* der ersteren und verdünnt unter öfterem Umschütteln mit Wasser bis man die gleiche Nüance erhält wie die der Vergleichslösung. Um den Vergleich genauer ausführen zu können, gibt man dem zum Verdünnen zu benutzenden Wasser auf 200 *cc* 3 *cc* einprozentige Ferrocyankaliumlösung hinzu. Man misst nunmehr das Volumen der verdünnten Flüssigkeit und kann alsdann die Berechnung in bekannter Weise vornehmen. Die Methode mit Kaliumferrocyanid hat den Vorteil, dass die blaue Färbung eine ziemlich beständige ist; sie wird durch die meisten Salze nicht gestört. Versuche mit Chlormagnesium, mit Aluminiumsalzen, Chlorzinn, Kalziumsalzen gaben keine Änderung. Auch der Zusatz von Hypochloriten greift die blaue Färbung nicht an.

Über die kolorimetrische Methode mit Ammoniumrhodanat liegen schon zahlreiche Arbeiten vor. Seiler und Verda nahmen zur Herstellung der Vergleichslösung 1 *cc* der obigen Eisenchloridlösung, setzten 5 *cc* einer 5-prozentigen Ammoniumrhodanatlösung hinzu und verdünnten auf 200 *cc*. Die zu untersuchende Lösung, die weniger als 0,01 *g* Eisen enthält, wird in gleicher Weise behandelt und wie oben durch Verdünnen mit der Vergleichslösung auf gleiche Färbung gebracht.

Die Verfasser suchten bei ihren weiteren Versuchen, indem sie einen von H. Morath[2]) gemachten Vorschlag aufnahmen, das Ferri-

[1]) Chemiker-Zeitung **26**, 803.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **39**, 320 (1900).

rhodanat titrimetrisch mit Kaliumferrocyanid zu bestimmen. Wird nämlich eine verdünnte, hellrote Lösung von Eisenrhodanat mit einer Lösung von Ferrocyankalium versetzt, so verschwindet die rotbraune Färbung und es tritt eine grüne, bald blau werdende Färbung ziemlich scharf in dem Momente auf, wenn die angewendete Menge des Ferrocyankaliums der von der Theorie zum Zersetzen des Eisenrhodanats verlangten entspricht. So lange nur eine Spur des letzteren vorhanden ist, lässt sich die Färbung von Berlinerblau nicht erkennen, und die Lösung erscheint noch braun.

Die Titrierflüssigkeit enthält 0,97 *g* Kaliumferrocyanid in 1 *l*; 5 *cc* dieser Lösung entsprechen 0,001 *g* Eisen. Die Lösung der zu untersuchenden Substanz, in welcher das Eisen als Eisenchlorid vorhanden ist, wird auf 100 *cc* verdünnt. 10 *cc* dieser Lösung werden in einem Messzylinder mit überschüssigem Ammoniumrhodanat behandelt und auf 50 *cc* gebracht. Von dieser verdünnten Lösung werden 10 *cc* in einem Becherglas mit Wasser weiter verdünnt, bis man eine hellrote Färbung erhält, und dann mit der Ferrocyankaliumlösung titriert. Je ein Kubikzentimeter der Titrierflüssigkeit entspricht 0,001 *g* Eisen in 10 *cc* der ersten Lösung und 0,01 *g* Eisen in der ursprünglich angewandten Substanz. Bei sehr verdünnten Eisenlösungen bringt man das Ammoniumrhodanat direkt in die Flüssigkeit, verdünnt auf 100 *cc*, nimmt davon 20 *cc* und titriert wie oben angegeben. Je ein Kubikzentimeter der Titrierflüssigkeit entspricht dann 0,001 *g* Eisen. Nach den mitgeteilten Analysenergebnissen liefert die kombinierte Methode gute Resultate und übertrifft an Einfachheit und Genauigkeit die kolorimetrischen Methoden.

Über die Bestimmung der Salpetersäure bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak, speziell in Zinnbeizen, hat G. v. Knorre[1]) Mitteilungen gemacht. Die verschiedenen Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure vorliegen, können bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniak nicht direkt in Anwendung kommen. Bei der bekannten und durchaus zuverlässigen Methode von K. Ulsch[2]) wird das Hydroxylamin ebenso wie die Salpetersäure quantitativ zu Ammoniak reduziert. Diese Methode wird sich daher sehr gut benutzen lassen, um in den betreffenden Zinnbeizen den Gesamtgehalt an Stickstoff, vorhanden als Salpetersäure, Hydroxylamin und Ammoniak zu bestimmen.

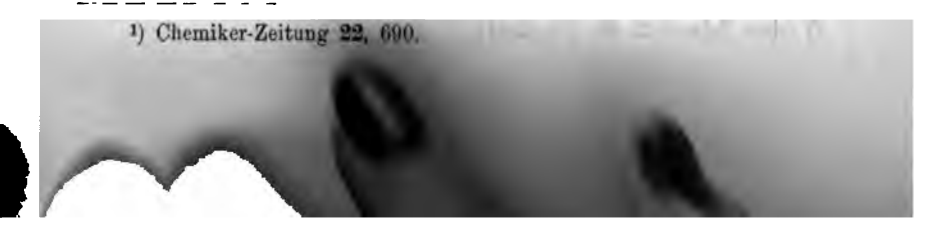
[1]) Chemische Industrie 1899, No. 12.
[2]) Diese Zeitschrift **30**, 175 (1891).

Auch nach dem neueren Verfahren von W. Ackermann[1]), nach welchem die Salpetersäure durch Einwirkung von Eisenoxydulhydrat in heisser alkalischer Lösung in Ammoniak übergeführt wird, lässt sich das Hydroxylamin quantitativ zu Ammoniak reduzieren. Bei Ausführung dieses Verfahrens bringt man in einen Kolben von nicht mehr als $^1/_2$ *l* Inhalt in beliebiger Reihenfolge 1 *g* Salpeter, 30 *cc* Natronlauge von 1,33 spezifischem Gewicht und 40 *g* Eisenvitriol in Wasser gelöst. Zu der dicken Mischung, deren Volumen im ganzen 160 *cc* beträgt, gibt man, um das Stossen zu verhindern, einen kleinen Fingerhut voll Ferr. pulv. oder reduct. Man verbindet den mit einem Reitmair'schen Kugelaufsatz versehenen Kolben mit einem aufrechten Kühler, dessen Kühlröhre in die vorgelegte Säure eintaucht, und erhitzt vorsichtig zum Sieden. Einige Minuten vor Beendigung der etwa $^1/_2$ Stunde erfordernden Destillation, entfernt man die Röhre des Kühlers aus der Säure so, dass sie innen nachgespült wird, spült sie von aussen ab und prüft, ob die dann noch übergehenden 30—50 Tropfen neutral sind, worauf man die Säure zurücktitriert. In gleicher Weise werden mehrere blinde Versuche ausgeführt, und der sich ergebende Mittelwert von der Bestimmung in Abzug gebracht. Vorhandene Alkalichloride, Sulfate und Azetate stören den Verlauf der Reaktion, Tartrate verhindern dieselbe und Alkaliphosphate wirken erheblich verzögernd. Ist in dem zu untersuchenden Nitrat Phosphorsäure vorhanden, so führt man dieselbe in Kalziumphosphat über, indem man mit einer hinreichenden Menge Chlorkalziumlösung versetzt. Man lässt alsdann unter Umschwenken der Mischung die Lauge eintröpfeln, von welcher man so viel mehr nimmt, als der angewandten Chlorkalziumlösung entspricht, versetzt mit Vitriollösung und verfährt weiter wie oben.

Versetzt man Lösungen von Hydroxylaminsalzen mit überschüssigem Kupfersulfat und erhitzt darauf mit Kali- oder Natronlauge zum Sieden, so entweicht keine Spur von Ammoniak. Bei Gegenwart von Nitraten neben Hydroxylamin- und Ammoniumsalzen lässt sich dem entsprechend der Ammoniakgehalt der Mischung nach Zusatz von Kupfersulfat durch Kochen mit überschüssiger Lauge und Auffangen des überdestillierenden Ammoniaks in titrierter Säure genau ermitteln.

v. Knorre hat gezeigt, dass durch längeres Eindampfen von Hydroxylaminsalzlösungen mit viel überschüssiger Kali- oder Natronlauge

1) Chemiker-Zeitung 22, 690.



auf dem Wasserbade alles Hydroxylamin aus der Lösung entfernt wird; dabei findet keine Bildung von Salpetersäure oder salpetriger Säure aus dem Hydroxylamin statt. Es lässt sich daher auf diesem Wege in den Zinnchloridbeizen der Gehalt an Salpetersäure bestimmen. Der Verfasser versetzte 20 *cc* der Beizen mit so viel Lauge (1 : 3), dass sich das zuerst sich ausscheidende Zinnoxydhydrat wieder löste; die Lösung wurde darauf auf dem Wasserbad längere Zeit eingedampft, um das Hydroxylamin und das Ammoniak zu entfernen; schliesslich wurde im Rückstande der Gehalt an Salpetersäure nach Ulsch bestimmt.

Wie J. Donath[1]) und W. Meyeringh[2]) nachgewiesen haben, wird durch überschüssige Fehling'sche Lösung bei Siedhitze der ganze Stickstoffgehalt des Hydroxylamins in Stickoxydul verwandelt. Es lag daher nahe, die Bestimmung der Salpetersäure unter Zuhilfenahme dieser Reaktion zu versuchen. 25 *cc* der Beizen wurden mit Lauge (1 : 3) versetzt, bis sich das Zinnoxydhydrat wieder gelöst hatte, worauf die alkalische Flüssigkeit in kleinen Portionen unter Umrühren in überschüssige Fehling'sche Lösung eingetragen und einige Zeit im Sieden erhalten wurde. Die Bestimmung der Salpetersäure in der rückständigen Lösung ergab um ein geringes niedrigere Resultate als bei dem zuvor beschriebenen Verfahren. v. Knorre weist darauf hin, dass bei der Einwirkung alkalischer Kupfertartratlösungen auf Hydroxylamin unter anderen Versuchsbedingungen durchaus nicht aller Stickstoff des letzteren als Stickoxydul entweicht, es lassen sich vielmehr im Filtrate vom Kupferoxydul stets reichliche Mengen von Stickstoffsauerstoffverbindungen nachweisen.

Nach den Angaben von Meyeringh ist es möglich, alles Hydroxylamin durch Behandlung mit überschüssigem Ferrisalz bei 80—90° C. zu zersetzen, wobei der Gesamtstickstoff als Stickoxydul entweicht. Die Versuche v. Knorre's zeigen, dass sich in Mischungen von Nitraten und Hydroxylaminsalzen die Salpetersäurebestimmung in der Weise durchführen lässt, dass man die Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssigem, reinem Eisenchlorid etwa $^1/_4$ Stunde auf 80—90° C. erhitzt und die Bestimmung nach Ulsch alsdann vornimmt. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen ist nicht zu befürchten, dass die Salpetersäure durch das gebildete Eisenchlorür zersetzt wird. Nach dem gleichen Prinzip lässt sich in einer Mischung von Hydroxylamin- und Ammonium-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 766.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 345 (1879).

salzen die Ammoniakbestimmung durchführen. Enthält eine Lösung Nitrate, Hydroxylamin- und Ammoniumsalze, so erhält man nach der Zerstörung des Hydroxylamins durch Behandlung mit Ferrisalz bei Anwendung des Verfahrens von Ulsch die Summe von Salpetersäure und Ammoniak. Ebenso lässt sich in Mischungen, welche Nitrate, Hydroxylamin- und Ammoniumsalze enthalten, zuerst das Hydroxylamin durch Behandlung mit Ferrisulfat entfernen, darauf das Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge bestimmen und im Destillationsrückstand endlich die Salpetersäure ermitteln. Da jedoch das Eisenoxydulhydrat in alkalischer Lösung die Salpetersäure reduziert, so ist es vor dem Abdestillieren des Ammoniaks selbstverständlich erforderlich, das durch Einwirkung des Hydroxylamins auf das Ferrisalz gebildete Ferrosalz zu oxydieren. Man versetzt zu diesem Zwecke die erkaltete Lösung am besten mit einem Überschuss von Kaliumbichromatlösung und nimmt hierauf die Destillation mit Kalilauge unter Durchleiten von Wasserdampf vor, um das durch das suspendierte Eisenoxydhydrat bedingte Stossen der Flüssigkeit zu verhüten.

Auf Grund der nach vorstehenden Methoden ermittelten Ergebnisse lässt sich der Gehalt der Zinnbeizen an Hydroxylamin aus der Differenz berechnen. Auf eine direkte Bestimmung des Hydroxylamins musste v. Knorre verzichten. Die drei verschiedenen mafsanalytischen Methoden, welche Meyeringh[1]) beschrieben hat, konnten im vorliegenden Falle nicht zur Anwendung kommen, weil die Zinnbeizen einen geringen Gehalt an Eisenchlorür aufwiesen. Das gleiche gilt von dem Verfahren von Thum[2]), das auf der Oxydation des Hydroxylamins in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und Rücktitrieren des letzteren mit alkalischer Arsenitlösung beruht. Über das von K. Hofmann und W. Küspert[3]) vorgeschlagene Verfahren, nach welchem das Hydroxylamin durch Ammoniummetavanadinat in schwefelsaurer Lösung oxydiert, der sich entwickelnde Stickstoff aufgefangen und das gebildete Vanadylsulfat titrimetrisch bestimmt wird, besitzt der Verfasser keine praktische Erfahrung.

Zur Titerstellung in der Jodometrie. H. Ditz und B. M. Margosches[4]) geben eine Zusammenstellung der Substanzen, welche

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 345 (1879).

2) Monatshefte f. Chemie **14**, 294; vergl. auch diese Zeitschr. **42**, 663 (1903).

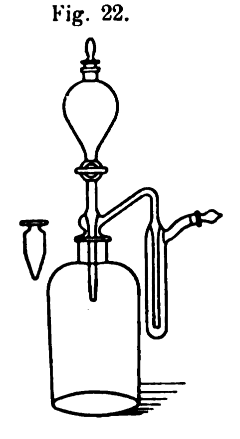
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **31**, 64; vergl. auch diese Zeitschrift **42**, 663 (1903).

4) Zeitschrift f. angew. Chemie **16**, 317.

für die Titerstellung in der Jodometrie vorgeschlagen worden sind, und empfehlen das Kaliumchlorat als Titersubstanz. Das Kaliumchlorat ist eine sehr beständige, an der Luft unverändert bleibende, nicht hygroskopische Substanz, die schon in der Technik in sehr hoher Reinheit erhalten wird. Das technisch reine Kaliumchlorat enthält nach Jurisch 99,82 % Kaliumchlorat, 0,03 % Kalziumchlorid und 0,15 % Wasser; nach dem Trocknen über Schwefelsäure wird schon ein derartig reines Produkt für die meisten Zwecke als Urtitersubstanz verwendbar sein.

Die Zersetzung des Kaliumchlorats bei der Destillation mit Salzsäure erfolgt nach den Angaben verschiedener Autoren nicht ganz quantitativ und lässt nach anderen Angaben nur bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmafsregeln befriedigende Resultate erreichen. H. Ditz und H. Knöpfelmacher[1]) haben jedoch bereits früher festgestellt, dass Kaliumchlorat in wässriger Lösung bei Gegenwart von Kaliumbromid durch konzentrierte Salzsäure in bestimmtem Überschuss quantitativ zersetzt wird. Das ausgeschiedene Brom macht aus, nach entsprechender Verdünnung, zugesetztem Kaliumjodid eine äquivalente Menge Jod frei, die in üblicher Weise mit Thiosulfatlösung titriert wird. Die Verfasser benutzten dieses Verfahren zur Untersuchung von Hypochlorit-Chloratgemischen. H. Ditz hat das Verfahren bedeutend vereinfacht und zur Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen empfohlen. Später wurde es dann von Ditz und Margosches auch zur Titerbestimmung von Thiosulfatlösung mit gutem Erfolge angewandt.

Fig. 22.



Bei Ausführung des Verfahrens wird der in nebenstehender Figur 22 abgebildete Apparat benutzt. Derselbe besteht aus einer etwa $1^1/_2$ *l* fassenden Glasflasche, der ein Glasaufsatz sowohl, als ein eingeschliffener Glasstöpsel angepasst ist. Ersterer besteht aus einem hohlen Glasstöpsel, durch welchen ein mit seinem Rohre einige Zentimeter in die Flasche ragender Tropftrichter geht, und an welchen seitlich ein Absorptionsgefäss angeschmolzen ist. Der Tropftrichter hat einen Fassungsraum von etwa 300 *cc*, das durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliessbare Absorptionsgefäss einen solchen von 20 *cc*.

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1899, S. 1195 und 1217.

Zur Titerstellung einer etwa $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung verfährt man in folgender Weise: Man löst etwa 2 *g* Kaliumchlorat in 500 *cc* Wasser und bringt 25 *cc* dieser Lösung, entsprechend ungefähr 0,1 *g* Kaliumchlorat, mit 10 *cc* einer 10-prozentigen Kaliumbromidlösung in die Flasche des Apparats. Nachdem man das Absorptionsgefäss bis zu $^2/_3$ der Höhe mit 5-prozentiger Kaliumjodidlösung beschickt hat, lässt man etwa 50 *cc* konzentrierte Salzsäure durch den Tropftrichter zufliessen. Das Absorptionsgefäss wird nun mit dem Glasstöpsel verschlossen, und nach 5 Minuten langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 *cc* destilliertes Wasser[1] und hierauf etwa 20 *cc* der 5-prozentigen Kaliumjodidlösung mit mäfsiger Geschwindigkeit zugelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefässes in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen, der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt und das ausgeschiedene Jod mittels der auf ihren Wirkungswert zu prüfenden Thiosulfatlösung in üblicher Weise titriert. Beträgt die Menge des angewandten Kaliumchlorats k *g* und werden n *cc* Thiosulfatlösung verbraucht, so findet man die Menge Jod in Grammen (x), welche einem Kubikzentimeter Thiosulfatlösung entspricht, nach der Gleichung:

$$x = \frac{k}{n} \cdot \frac{761,10}{122,60} = \frac{k}{n} \cdot 6,208.$$

Die Titerstellung nach dem vorstehenden Verfahren ist in sehr kurzer Zeit ausführbar und zeigt bei vergleichenden Untersuchungen eine befriedigende Übereinstimmung mit den Werten, welche sich unter Anwendung anderer chemisch reiner Urtitersubstanzen ergeben.

Wie bereits erwähnt, hatte H. Ditz[2] dieses Verfahren anfänglich zur Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen und in den Laugen aus den Absorptionsgefässen bei der Darstellung des Kaliumchlorats vorgeschlagen. Bei der Untersuchung dieser Laugen verfährt man wie oben bei der Titerstellung der Thiosulfatlösung. Die anzuwendende Menge der Chloratlauge ist so zu bemessen, dass ungefähr 0,1 *g* Chlorat, berechnet als $KClO_3$, vorhanden ist. Soll die Menge des Chlorats in Gemischen von Chlorat und Hypochlorit ermittelt werden, so ist so viel Lauge zu verwenden, dass der Gesamtverbrauch an $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung 40—50 *cc* beträgt. Bei Anwendung von 25 *cc* Lauge

---

[1] Die Verdünnung vor dem Zusatz des Kaliumjodids ist notwendig.
[2] Chemiker-Zeitung **25**, 727.

oder weniger werden 50 *cc* konzentrierte Salzsäure zugegeben, bei stärker verdünnten Laugen ist sowohl die Salzsäuremenge, als auch die zur Verdünnung notwendige Wassermenge entsprechend grösser zu nehmen. Die Berechnung erfolgt in umgekehrter Weise wie bei der Titerstellung des Thiosulfats. Entspricht 1 *cc* der Thiosulfatlösung a *g* Jod und wurden b *cc* Thiosulfatlösung bei der Titration verbraucht, so ist das vorhandene Kaliumchlorat = 0,1611 a $\times$ b *g*.

Analytische Methoden zur Erkennung der Stickstoffmetalle sind von Th. Curtius und J. Rissom[1]) in ihrer Arbeit »neuere Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff« beschrieben worden. Die Bestimmung des Stickstoffs auf trockenem Wege kann in einer grossen Reihe von Stickstoffmetallen nach der Methode von Dumas durch Verbrennen im Kohlensäurestrom bei Gegenwart von Kupferoxyd oder Bleichromat vorgenommen werden. Auch sehr explosive Salze, wie das Silber- und Bleisalz, gelingt es, nach dieser Methode auf ihren Stickstoffgehalt zu prüfen, wenn man die fein verteilte Substanz in einem sehr langen Porzellanschiffchen mit gepulvertem Bleichromat vorsichtig mischt. Es treten dann im Rohre hier und da kleine Explosionen ein, die allerdings gelegentlich auch zur Zerschmetterung des Apparates führen. Schon das Trocknen und Abwägen dieser detonierenden Stickstoffmetalle ist gefährlich, und darf das Trocknen nur im Vakuum-Exsikkator vorgenommen werden. Die Azide der Alkali- und Erdalkalimetalle können nach der Methode von Dumas gefahrlos analysiert werden. Man erhält nach dieser Methode annähernd gleichmäfsige und genaue Zahlen. Stickstoffmetalle, welche wie das Ammoniumsalz, Wasserstoff, oder, wie manche basische Salze, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, können wegen Explosionsgefahr nicht durch Verbrennen im Sauerstoffstrom auf ihren Wasserstoffgehalt geprüft werden.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege bringt man etwa 0,5 *g* der abgewogenen Substanz mittels eines langen Trichterrohres unter Nachspülen mit etwas Wasser auf den Boden eines Fraktionierkolbens von 300 *cc* Inhalt, welcher einerseits mit einem Tropftrichter und andererseits mit einem langen Kühler verbunden ist, welch' letzterer in eine Erlenmeyer'sche, mit überschüssiger $^1/_{10}$-Normalkalilauge beschickte Vorlage mündet. Aus dem Tropftrichter lässt man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure, mit 150 *cc* Wasser ver-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 58, 268.

dünnt, zufliessen. Der Tropftrichter wird hierauf mit 50 *cc* Wasser aufgefüllt und die Flüssigkeit in dem Kolben bis auf etwa 50 *cc* abdestilliert. Alsdann lässt man das Wasser aus dem Tropftrichter nachfliessen und destilliert nochmals bis auf 50 *cc* ab. Erfahrungsgemäfs ist aller Stickstoffwasserstoff nunmehr übergetrieben, doch kann man nochmals 50 *cc* Wasser nachfliessen lassen und abdestillieren. Der Inhalt der Vorlage wird unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zurücktitriert.

Die Metallbestimmungen werden am besten mit der bei dem vorstehenden Verfahren sich ergebenden rückständigen Lösung ausgeführt. Will man die Metalle der Azide, zum Beispiel die Alkalimetalle direkt in die Sulfate überführen, so muss man die Substanz, am besten in einer geräumigen Platinschale, zunächst mit sehr verdünnter Schwefelsäure unter häufiger Erneuerung des Wassers längere Zeit digerieren und dann erst vollständig eindampfen. Werden die Azide unmittelbar mit Schwefelsäure, auch mit mäfsig konzentrierter, auf dem Wasserbade verdampft, so können beim Erhitzen der abgedampften Flüssigkeit durch die Stichflamme äusserst heftige Explosionen eintreten.

Mäfsig konzentrierte, wässrige Stickstoffwasserstoffsäure scheint Glas, auch bei wochenlangem Kochen, nicht wesentlich stärker anzugreifen, als Salzsäure. Dagegen greifen die löslichen Stickstoffmetalle der Alkalien und Erdalkalimetalle die Glasgefässe ausserordentlich stark an. Es empfiehlt sich daher, tunlichst in Platingefässen zu arbeiten.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zur Abscheidung von Aldosen durch sekundäre Hydrazine gibt Rudolf Ofner[1]) im Anschluss an bereits früher[2]) erfolgte Angaben neue Vorschriften. Aus Glukose und Methylphenylhydrazin gewinnt man das Methylphenylglukosazon auf folgende Weise: 1,8 *g* Glukose, in 10 *cc* Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 4 *g* Methylphenylhydrazin in 4 *cc* 50-prozentiger Essigsäure versetzt und in verschlossenem

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 4399.

[2]) Ibid. **37**, 3362.

Kölbchen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 48 Stunden impft man die Flüssigkeit mit einigen Osazonkristallen, worauf bald die Abscheidung des Osazons beginnt, die langsam fortschreitet und durch zeitweilig erfolgendes Umschütteln befördert wird. Nach 24 Stunden werden die Kristalle abgesaugt; aus dem Filtrat gewinnt man durch Zusatz von Äther und Ligroin weitere Mengen von Osazon.

Einige Zuckerhydrazone konnten bisher nicht aus essigsaurer, sondern nur in neutraler Lösung gewonnen werden; dem Verfasser ist dieses jetzt doch gelungen, wie an Beispielen dargetan wird, so dass also die Ansicht unbegründet ist, die Essigsäure verhindere die Bildung dieser Hydrazone. Das Methyhlphenylhydrazon der Glukose erhält man zum Beispiel nach folgender Vorschrift:

2 *g* Glukose werden in 5 *cc* 50-prozentiger Essigsäure gut suspendiert, mit 1,8 *g* Methylphenylhydrazin versetzt und in verschlossenem Kölbchen bei Zimmertemperatur unter zeitweilig erfolgendem Schütteln stehen gelassen. Nach zirka 2 Stunden scheidet sich aus der tief roten Lösung, nachdem der Zucker inzwischen in Lösung gegangen ist, das Hydrazon in Form farbloser Nadeln aus. Nach Verlauf einer Stunde wird die Kristallmasse mit Äther wiederholt digeriert, durch Abpressen auf Ton von den Verunreinigungen befreit und aus nicht zu viel Alkohol umkristallisiert.

Wenn das Hydrazon nach Ablauf von 3 Stunden nicht freiwillig auskristallisiert, kann man es entweder durch Impfen zur Abscheidung bringen oder man digeriert die Lösung mit Äther und reibt die Gefässwandungen mit einem Glasstabe; der ausgeschiedene Sirup erstarrt dann bald zu einem weissen Kristallbrei, der wie oben gereinigt wird.

In ähnlicher Weise erhält man das Methylphenylhydrazon und das Benzylphenylhydrazon der Xylose.

Über eine neue Reaktion der Ameisensäure, welche zum Nachweis dieser Säure in Formalin, Methylalkohol, Glyzerin und Essigsäure dient, berichtet Ezio Comanducci.[1])

Man verdünnt 2,5 *cc* der zu prüfenden Substanz mit dem gleichen Volumen Wasser, fügt 15 Tropfen einer aus gleichen Teilen Natriumbisulfit und Wasser hergestellten Bisulfitlösung hinzu, schüttelt durch und erwärmt mäfsig.

Eine gelbrote Färbung zeigt die Gegenwart von Ameisensäure an.

[1]) Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisichi e Matematiche di Napoli 1904; durch Chem. Zentralbl. 75, II, 1168.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] [illegible]

[illegible] reductum [illegible] Der Verfasser weist [illegible] D. A. B. [illegible] einander abweichen [illegible] wenn man das [illegible] Das D. A. B. IV hat zur [illegible] E. Schmidt[3] angegebene Methode [illegible] aufgenommen. E. Merck[4] hat diese Methode einer Kritik unterzogen; A. Marquardt bestätigt die von E. Merck gemachten Beobachtungen und empfiehlt die [illegible] des Präparates nach dem D. A. B. IV in folgender Weise auszuführen: man bringt 0,3 *g* Ferrum reductum in eine Glasstopfenflasche von 25 *cc* Inhalt, übergiesst mit 10 *cc* Kaliumjodidlösung,

[1]) Pharm. Journ. 65, 5?; durch Chemiker-Zeitung 24, R. 227.

[2]) Chemiker-Zeitung 25, 743.

[3]) Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte 1897, Braunschweig.

[4]) Vergl. diese Zeitschrift 41, 710.

gibt 1,5 *g* Jod hinzu, verschliesst und schüttelt kräftig um; man lässt nun die Mischung 2 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, füllt alsdann auf 100 *cc* auf und verfährt weiter nach dem D. A. B. IV. Die Lösung des Eisens gelingt sicherer, wenn man 1 *g* Jodkalium in 4 *cc* Wasser löst, statt 10 *cc* Jodkaliumlösung anzuwenden, man braucht dann auch nur eine Stunde stehen zu lassen.

Über die annähernde Bestimmung des Arsens im Ferrum reductum macht E. Saville Peck[1]) Mitteilung.

Das D. A. B. IV lässt das reduzierte Eisen in folgender Weise auf Arsen prüfen: ein Gemisch von 0,2 *g* reduziertem Eisen und 0,2 *g* Kaliumchlorat übergiesst man in einem geräumigen Probierrohre mit 2 *cc* Salzsäure; nachdem die Einwirkung beendet ist, erwärmt man die Mischung bis zur Entfernung des freien Chlors und filtriert die entstandene Lösung. Eine Mischung aus 1 *cc* dieses Filtrates und 3 *cc* Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen. Der Verfasser hat dieses Verfahren etwas abgeändert und schlägt zum Nachweis von Arsen in dem Präparate vor, in folgender Weise zu arbeiten: man behandelt 0,2 *g* in der angegebenen Weise, bringt die Lösung nach der Entfernung des Chlors auf 2 *cc* und filtriert; von diesem Filtrate behandelt man 1 *cc* (= 0,1 *g* Eisen) mit 3 *cc* der Zinnchlorürlösung; innerhalb einer Stunde darf keine hellbraune Färbung auftreten, was etwa 0,1 % Arsen entsprechen würde.

Untersuchung von Quecksilberpräparaten. Über die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Äther hat H. P. Madsen[2]) Versuche angestellt. Der Verfasser fand, dass reines Quecksilberchlorid 7,5 bis 8 Teile Äther zur Lösung erfordert, dem gegenüber verlangen die Pharmakopoeen von Dänemark, Norwegen, den vereinigten Staaten, von Deutschland (D. A. B. III), der Schweiz und Ungarn eine Löslichkeit in 4 Teilen Äther. (Das D. A. B. IV gibt die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Äther als 1 : 12 bis 14 Teilen an. H. M.)

Über eine mafsanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilberchlorids berichtet E. Rupp[3]). Gefärbte Sublimatlösungen und Sublimatpastillen bieten bei der Gehaltsbestimmung in so fern grosse Schwierigkeiten, als die Theerfarbstoffe entweder mit gefällt und gewogen werden oder bei der Titration die Endreaktion verschleiern. Der Verfasser

[1]) Pharm. Journ. **67**, 130; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 247.

[2]) Deutsch-amerikanische Apotheker-Zeitung **18**, 108.

[3]) Archiv d. Pharmazie **238**, 298.

[illegible] enthält, die Abscheidung des Quecksilbers aus seinen Salzlösungen durch metallisches Eisen als Grundlage für die Bestimmung des Quecksilberchlorids heranzuziehen; die Umsetzung von Quecksilberchlorid mit Eisen erfolgt ja bekanntlich im Sinne folgender Gleichung.

$$HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg.$$

Die Bestimmung des Quecksilbers lässt sich damit auf eine Eisenbestimmung, die auf jodometrischem Wege nach dem D. A. B. ausgeführt werden kann, zurückführen. Hierbei dient das zur Oxydation des Eisenoxydulsalzes zugesetzte Kaliumpermanganat gleichzeitig zur Zerstörung des Farbstoffes.

Zur Ausführung des Versuches versetzt man 50 *cc* einer Sublimatlösung, die etwa 1 *g* des Salzes enthält, mit einer genügenden Menge Eisenpulver und lässt unter häufigem Umschwenken eine Stunde lang stehen, wenn die Reaktion beendet ist, filtriert man die Flüssigkeit und bringt 10 *cc* des Filtrates nebst 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure und einer Mangansulfatlösung (1 : 10) in eine Glasstöpselflasche; man fügt nun Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) bis zur bleibenden Rötung hinzu, nimmt den Überschuss des Permanganats mit etwas Weinsäure fort, setzt etwa 2 *g* Jodkalium zu und titriert nach einstündigem Stehen das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung. Durch den Mangansulfatzusatz nach Zimmermann[1]) verhindert man die Chlorentwickelung aus dem Eisenchlorür vollständig, so dass man die sonst nötige Verjagung des freien Chlors durch Aufkochen ganz umgehen kann. Da 271 *g* $HgCl_2$ = 56 *g* Fe = 127 *g* J sind, so ist 0,0271 *g* $HgCl_2$ = 1 *cc* $^1/_{10}$-Normalthiosulfat.

Hat man ungefärbte Sublimatlösungen, die keine oxydierbaren Körper enthalten, zu untersuchen, so kann man die entsprechende Ferrochloridmenge auch direkt oxydimetrisch bestimmen, indem man einen aliquoten Teil der sehr leicht filtrierenden Eisenlösung rasch in die schwefelsaure Mangansulfatlösung bringt und mit Kaliumpermanganat titriert. Eine Oxydation während der einstündigen Behandlung mit Eisenpulver wird durch die gelinde Wasserstoffentwickelung aus Eisen und Wasser verhindert.

8,576 *g* $HgCl_2$ entsprechen 1 *g* $KMnO_4$.

Hat man Sublimatpastillen zu untersuchen, so löst man eine Pastille von 1 *g* in Wasser zu 50 *cc*, eine Pastille von 0,5 *g* Quecksilberchlorid zu 25 *cc*; 25 *cc* der Lösung behandelt man wie oben angegeben mit Eisenpulver und verwendet 20 *cc* zur Titration.

[1]) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 108.

Während der Kochsalzgehalt der Sublimatpastillen in keiner Weise stört, liefert salmiakhaltiges Untersuchungsmaterial zu hohe Werte, weil das Chlorammon in wässeriger Lösung sich rasch dissoziiert. Man setzt deshalb bei Gegenwart von Chlorammon eisenfreies Bleiweiss in einer Menge von etwa 1 *g* mit dem Eisenpulver der Sublimatlösung zu.

Auf Sublimatverbandstoffe lässt sich die besprochene Methode nicht anwenden, da die Auszüge für die direkte jodometrische Bestimmung zu gross sind und das Einengen der Lösungen zu beträchtlichen Verlusten durch Verflüchtigung führt.

Über die Bestimmung des Quecksilbers in antiseptischen Lösungen aus Quecksilberchlorid-, jodid und -cyanid macht G. Meillière[1]) Mitteilung. Bei wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid kann man das Salz durch Schütteln kleiner Portionen der Flüssigkeit mit einem Überschuss von Äther oder Essigäther vollständig in diesen überführen, beim Verdunsten des Äthers bleibt das Salz im reinen Zustande zurück. Hat man das Quecksilber in dem abgeschiedenen Salze oder in einer konzentrierten Lösung zu bestimmen, so kann man das freie Metall durch Zinnchlorür, Alkalihyposulfit oder Natrium- und Wasserstoffsuperoxyd ausfällen. Der Verfasser empfiehlt, die Reduktion des Salzes, sowie die Fällung, das Auswaschen, Tocknen und Wägen im Röhrchen einer Zentrifuge auszuführen.

Das Quecksilbercyanid empfiehlt der Verfasser in das Chlorid überzuführen und dann zu titrieren. Man kann auch das Cyan durch Titration mit Jodlösung bei Gegenwart von überschüssigem Alkalibikarbonat bestimmen.

Über die Wertbestimmung der Sublimatverbandstoffe berichtet F. Utz[2]). Der Verfasser hat das von Lehmann[3]) angegebene Verfahren der Sublimatbestimmung modifiziert und führt den Versuch in folgender Weise aus: Man bringt 20 *g* des Verbandstoffs in eine Glasstöpselflasche von 500 *cc*, übergiesst mit 200 *cc* einer 0,5-prozentigen Kochsalzlösung von 70—80° und lässt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei 25—30° stehen. Dann versetzt man 100 *cc* der klar abgegossenen Lösung mit 5—10 *cc* Wasserstoffsuperoxyd und 20 *cc* $^{1}/_{100}$-Normalnatronlauge und erwärmt das Gemisch gelinde unter öfterem Umschütteln. Sobald die Entwickelung von Sauerstoff aufgehört hat, gibt man einige

1) Chemiker-Zeitung **25**, R. 317.
2) Pharm.-Zeitung **45**, 626; durch Chemiker-Zeitung **24**, R. 250.
3) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 264.

Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu, wodurch die Flüssigkeit sofort rot gefärbt wird. Sollte die Rotfärbung nicht auftreten, so setzt man noch etwas Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge hinzu. Den Überschuss der Lauge titriert man mit $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zurück. 1 *cc* $^1/_{100}$-Normal-Natronlauge entspricht 0,00135 *g* Quecksilberchlorid.

Zur Prüfung von Hydrargyrum chloratum liefert K. Klingele[1]) einen Beitrag. Das D. A. B. IV schreibt zur Prüfung des Kalomels auf Quecksilberchlorid vor: 1 *g* Quecksilberchlorür soll nach dem Schütteln mit 10 *cc* verdünntem Weingeist ein Filtrat liefern, welches weder durch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert wird. Nach der Ansicht des Verfassers soll es ein derartig sublimatfreies Präparat vorläufig im Handel nicht geben. Beim Trocknen sollen sich ausserdem immer kleine Mengen Quecksilberchlorid bilden. Klingele fand in 100 *g* Kalomel 0,02 *g* Quecksilberchlorid.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Blut. Ein sehr einfaches und nur wenig Material erforderndes Verfahren zur Bestimmung des Blutkörperchenvolumens hat Julius Bence[2]) angegeben: Es sei »S« die Menge eines beliebigen Serums, »R« dessen mit Abbe's Refraktometer ermittelter Refraktionsindex, »K« die Menge einer 0,9-prozentigen Kochsalzlösung, deren Refraktionsindex bei 18° 1,3342 beträgt, wenn der des Wassers 1,3328 ist. Wird nun »S« mit »K« vermengt, so liegt der Refraktionswert des Gemisches »R_x« zwischen 1,3342 und »R«, und zwar findet Bence, dass $S(R - 1{,}3328) + K(1{,}3342 - 1{,}3328) = (S + K)(R_x - 1{,}3328)$ oder $S = \frac{K(R_x - 1{,}3342)}{R - R_x}$ ist. Wird also 100 Teilen Blut eine bekannte Menge 0,9-prozentiger Kochsalzlösung zugesetzt, so kann die in 100 Teilen Blut enthaltene Serummenge berechnet werden, sobald R und R_x ebenfalls bekannt sind.

1) Pharm. Zeitung **46**, 79; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 34.
2) Zentralbl. f. Physiologie **19**, 198.

Berichtigungen.

Band **45**. S. 389, Z. 15 v. o, lies $\frac{20 + [\alpha]_D}{1{,}46}$ statt $\frac{+ 20 [\alpha]_D}{1{,}46}$.
" " " " " 16 " " " $\frac{20 + [\alpha]_D}{1{,}20}$ statt $\frac{+ 20 [\alpha]_D}{1{,}20}$.
" " " " " 5 " u. " $\frac{10000 ([\alpha]_D - J)}{(100 - W)(St - J)}$ statt $\frac{10000 ([\alpha]_D - J)}{(100 - W (St - J)}$.

Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Von

O. Brunck.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie Freiberg i. S.)

Die zuerst von Dupasquier ausgeführte jodometrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs beruht auf einer Zerlegung des letzteren durch Jod in wässeriger Lösung unter Bildung von Jodwasserstoff und Schwefel, welch' letzterer sich milchig abscheidet, bei grösserer Verdünnung aber nur ein Opalisieren der Flüssigkeit bewirkt, das die Wahrnehmung der Jodstärkereaktion nicht beeinträchtigt:

$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S.$$

Bunsen[1]), der sich später dieser Methode bediente, bemerkt, dass die Reaktion nur dann glatt im Sinne dieser Gleichung sich vollziehe, wenn der Gehalt an gelöstem Schwefelwasserstoff 0,04 $^0/_0$ nicht übersteigt. Diese Angabe ist von einigen Lehrbüchern der quantitativen Analyse oder Mafsanalyse direkt übernommen worden; andere wiederum schreiben bestimmte Vorsichtsmafsregeln vor, die behufs Erlangung genauer Resultate eingehalten werden müssen. Im allgemeinen sind aber die Angaben betreffs Ausführung der Titration recht verschieden. Bald wird dieselbe in neutraler oder saurer Lösung, bald in alkalischer ausgeführt; einige Autoren titrieren direkt mit Jod, andere schreiben eine Resttitration unter Anwendung von Natriumthiosulfat vor.

So titriert L. L. de Koninck[2]) die nicht mehr als 0,04 $^0/_0$ Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung direkt mit $^n/_{20}$- oder $^n/_{100}$-Jodlösung und empfiehlt, falls die Titration etwas lange Zeit erforderte, dieselbe rasch zu wiederholen, da infolge des Entweichens von etwas Schwefelwasserstoff das Resultat zu niedrig ausfallen könne.

---

[1]) Ann. d. Chem. Pharm. 86, 278.

[2]) Lehrbuch der qualit. und quantit. Mineralanalyse.

Clemens Winkler[1]) titriert ebenfalls die stark verdünnte Lösung direkt mit $^{n}/_{100}$-Jodlösung. aber bei Gegenwart von Natriumhydrokarbonat. Doch macht Winkler die Bemerkung: »Die Umsetzung verläuft bei Anwendung verdünnter Lösungen anscheinend völlig glatt. wenn man die zu titrierende Lösung mit saurem kohlensaurem Natrium alkalisch macht. immerhin erscheint die nochmalige sorgliche Durchprüfung der Methode wünschenswert.« Zu dieser Bemerkung wurde der Forscher vermutlich veranlasst durch die in jüngster Zeit gewonnene Erkenntnis, dass die analoge direkte Titration der schwefligen Säure mit Jod in alkalischer Lösung ganz falsche Werte liefert. ohne jedoch mehr in der Lage zu sein, die Prüfung selbst durchzuführen. Wie begründet seine Bedenken waren, wird die Untersuchung zeigen.

O. Kühling[2]) gibt gleichfalls an, dass die Umsetzung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung glatt verlaufe, während in neutraler oder saurer Lösung leicht etwas Jod von dem ausgeschiedenen Schwefel umhüllt werde. Kühling bedient sich einer $^{n}/_{10}$-Jodlösung und verdünnt dem entsprechend das zu untersuchende Schwefelwasserstoffwasser nicht, verfährt aber im übrigen genau wie Winkler.

C. Friedheim[3]) und F. P. Treadwell[4]) bedienen sich der Resttitration. Sie lassen das Schwefelwasserstoffwasser ohne jeden Zusatz in überschüssige Jodlösung einfliessen und messen den Überschuss der letzeren mit Natriumthiosulfat zurück. Beide Autoren geben an, dass, wenn die Menge des Schwefelwasserstoffs erheblich ist, der ausgeschiedene Schwefel Jod zurückhält, das sich der Einwirkung des Thiosulfats entzieht. Während Treadwell auf ziemlich umständlichem Wege das Jod vom Schwefel trennt, vermeidet Friedheim in einfacher Weise die Einschliessung von Jod durch Verdünnen der Jodlösung.

Fresenius[5]) gibt an, dass man durch direktes Titrieren mit Jod den Gehalt der Lösung an Schwefelwasserstoff nur annähernd erfahre. Behufs genauer Bestimmung misst er ein der hierbei verbrauchten Jodmenge gleiches Volumen Jodlösung ab, lässt das Schwefelwasserstoffwasser hinzufliessen und titriert die entfärbte Lösung nach Zusatz von

---

1) Praktische Übungen in der Maſsanalyse. 3. Aufl. 1902.
2) Lehrbuch der Maſsanalyse. 2. Aufl. 1904.
3) Leitfaden für die quant. chem. Analyse. 2. Aufl. 1905
4) Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie. II. Bd. 2. Aufl. 1903.
5) Quantit. Analyse. VI. Aufl., I. Teil, S. 502.

Stärke mit Jod auf blau. Hierdurch werde jeder Verlust an Schwefelwasserstoff durch Abdunsten oder Oxydation vermieden.

Bei der Gehaltsermittelung von Schwefelwasserstoffwasser erhielt ich ganz verschiedene Werte, je nachdem ich in der einen oder anderen Weise verfuhr. Selbst bei Anwendung eines und desselben Verfahrens erhielt ich häufig Zahlen, die wenig Übereinstimmung unter einander zeigten. Es erschien mir daher notwendig, die verschiedenen Methoden einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen, und die Ursache der Abweichungen festzustellen.

Das zu den Versuchen verwendete Schwefelwasserstoffwasser wurde jedesmal frisch bereitet durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, das aus Baryumsulfidstücken und reiner, verdünnter Salzsäure im Kipp'schen Apparate entwickelt wurde, in destilliertes Wasser, welches durch Auskochen von Luft befreit war. Der meist ziemlich konzentrierten Lösung wurden die Proben mit einer Pipette entnommen, jedoch zur Vermeidung von Verlusten durch Abdunsten von Schwefelwasserstoff nicht durch Ansaugen, sondern durch Aufsteigenlassen der Flüssigkeit aus dem am Boden der hochstehenden Flasche befindlichen Abflussrohre, das nach oben gekrümmt war und durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Quetschhahn verschlossen wurde. Die Gehaltsermittelung erfolgte auf gewichtsanalytischem Wege, indem man die abgemessene Probe in eine angesäuerte Kupfervitriollösung einfliessen liess und den ausgewaschenen Niederschlag als Kupfersulfür zur Wägung brachte. Die so erhaltenen Werte stimmten unter einander tadellos überein, was bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd und Fällung als Baryumsulfat nicht immer in gleichem Maſse der Fall war. Die der gewichtsanalytischen Bestimmung dienenden Proben wurden stets unmittelbar nach den für die maſsanalytischen Versuche bestimmten der Flasche entnommen.

Es gelangte stets eine $^{n}/_{100}$-Jodlösung zur Verwendung, wodurch ein Jodeinschluss durch den ausgeschiedenen Schwefel von vorn herein vermieden wird. Dieselbe wurde dargestellt durch Auflösen von 1,2601 *g* nach der Methode von Cl. Winkler gereinigtem und getrocknetem Jod unter Zusatz von reinstem, jodfreiem und neutralem Kaliumjodid zu einem Liter. Alle Maſsgefässe waren sorgfältig geprüft. Die Ablesungen erfolgten unter Anwendung der Göckel'schen Meniskusvisierblende mit Mattscheibe unter genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Wartezeit von 2 Minuten.

I. Bestimmung durch direktes Titrieren.

A. In neutraler Lösung.

1. 20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser wurden in einen 500 *cc*-Kolben einfliessen gelassen, der bereits bis zur Hälfte mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt war, worauf bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgemischt wurde. 25 *cc* dieser Lösung, entsprechend 1 *cc* des zu untersuchenden Schwefelwasserstoffwassers verbrauchten

a) beim langsamen Titrieren . 10,70 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung
b) bei raschem Titrieren . . 11,42 *cc* $^n/_{100}$- «

Bei der Gewichtsanalyse ergaben 50 *cc* Schwefelwasserstoffwasser 0,2777 *g* Cu_2S, entsprechend 0,1189 *g* H_2S = 0,238 %. 1 *cc* desselben hätte demnach theoretisch 14,07 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung verbrauchen müssen.

2. Bei einem genau in gleicher Weise ausgeführten Versuche mit einem anderen frisch bereiteten Schwefelwasserstoffwasser wurden verbraucht

a) beim langsamen Titrieren . 7,62 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung
b) bei raschem Titrieren . . 9,70 *cc* $^n/_{100}$- «

Bei der Gewichtsanalyse ergaben 20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser 0,1043 *g* Cu_2S, entsprechend 0,0446 *g* H_2S = 0,223 %. Demnach hätten theoretisch 13,19 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung verbraucht werden müssen.

B. In alkalischer Lösung.

3. In den Messkolben wurden, bevor man das Schwefelwasserstoffwasser einfliessen liess, 25 *cc* einer 5-prozentigen, mit Kohlensäure gesättigten Lösung von Natriumhydrokarbonat gebracht. Im übrigen wurde genau verfahren wie vorher. Es wurden verbraucht

a) beim langsamen Titrieren . 11,69 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung
b) bei raschem Titrieren . . 15,82 *cc* $^n/_{100}$- «

Bei der Gewichtsanalyse ergaben je 50 *cc* 1,0433 und 1,0399 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0,1469 und 0,1464 *g* H_2S, im Mittel 0,14665 = 0,293 %, woraus sich ein Jodverbrauch von 17,33 *cc* berechnet.

4. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass der Unterschied im Jodverbrauch beim langsamen und raschen Titrieren noch grösser ist als in neutraler Lösung, wurde nur mehr möglichst rasch titriert.

Bei einem in gleicher Weise wie bei 3. ausgeführten Versuche mit einem anderen Schwefelwasserstoffwasser wurden verbraucht beim raschen Titrieren 11,40 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung.

20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser ergaben 0,1000 *g* Cu_2S, entsprechend 0,04281 *g* $H_2S = 0,214\,^0/_0$, woraus sich ein Jodverbrauch von 12,66 *cc* berechnet.

5. Bei einem weiteren Versuche wurden verbraucht

beim raschen Titrieren . 11,60 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung.

Die Gewichtsanalyse ergab für 20 *cc* 0,1019 *g* Cu_2S, entsprechend 0,0436 *g* $H_2S = 0,218\,^0/_0$. Daraus berechnet sich ein Jodverbrauch von 12,89 *cc*.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass man beim direkten Titrieren von Schwefelwasserstoffwasser mit Jodlösung auch bei einer Konzentration, die erheblich unter der von **Bunsen** angegebenen Grenze von 0,04 $^0/_0$ liegt, ganz falsche, und zwar viel zu niedrige Werte erhält, gleichgültig ob man in neutraler Lösung arbeitet oder bei Gegenwart von Natriumhydrokarbonat. Der Jodverbrauch ist um so geringer, je langsamer man die Jodlösung zum Schwefelwasserstoffwasser fliessen lässt; aber auch bei raschem Titrieren, wie es nur möglich ist, wenn der Gehalt der Lösung schon annähernd bekannt ist, liegt das Volumen der verbrauchten Jodlösung noch ganz erheblich unter dem aus dem Gehalte des Schwefelwasserstoffwassers berechneten.

Einen Fingerzeig für die Erklärung dieser auffälligen Erscheinung bietet das ganz ähnliche Verhalten der schwefligen Säure gegenüber Jod. Wie Otto Ruff und Willi Jeroch[1]) kürzlich gezeigt haben, wird die Oxydation der schwefligen Säure in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Jodionen katalytisch beschleunigt. Um zu prüfen, ob Jodionen auch die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff beeinflussen, wurden folgende Versuche angestellt.

6. 20 *cc* frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser wurden auf 500 *cc* verdünnt. Von dieser Lösung wurden 50 *cc* in ein Becherglas pipettiert. Nach genau 2 Minuten langem ruhigem Stehen wurden hiervon 25 *cc* abgemessen und in 20 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung einfliessen gelassen, worauf man den Überschuss der letzteren mit $^n/_{100}$-Natriumthiosulfat zurücktitrierte. Es wurden verbraucht 0,75 *cc* der letzteren. Wie später gezeigt werden wird, entspricht der auf diese Weise gefundene Jodverbrauch dem wahren Gehalte der Lösung an Schwefelwasserstoff.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 409 (1905).

7. Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass auf den Boden des Becherglases ein kleiner Jodkaliumkristall gebracht wurde, so dass also die verdünnte Schwefelwasserstofflösung 2 Minuten bei Gegenwart von Jodionen der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt war. Beim Zurücktitrieren wurden 1,95 *cc* $^{n}/_{100}$-Natriumthiosulfat verbraucht.

8. Versuch 7 wurde wiederholt, jedoch unter 2 Minuten langem, sanftem Umschwenken der Lösung, wie dies beim Titrieren üblich ist. Verbraucht wurden 12,95 *cc* $^{n}/_{100}$-Natriumthiosulfat.

9. Versuch 6 wurde wiederholt, ebenfalls unter Umschwenken der Lösung. Der Verbrauch an $^{n}/_{100}$-Thiosulfat betrug nur 7,95 *cc*.

10. Es wurde an Stelle des Jodkaliumkristalles ein Tropfen jodfreier Jodwasserstoffsäure auf den Boden des Becherglases gebracht. Verbraucht wurden 13,40 *cc* $^{n}/_{100}$-Natriumthiosulfat, also annähernd eben so viel wie bei Gegenwart von Jodkalium (Versuch 8).

Da, wie durch die ersten Versuche dargetan wurde, bei der Einwirkung von Jod auf Schwefelwasserstofflösung kein wesentlicher Unterschied besteht, ob diese sich in neutraler oder alkalischer Lösung vollzieht, so dürfte der Verlust an Schwefelwasserstoff weniger durch Verdunsten als durch Oxydation bedingt sein. Die Versuche 6—10 zeigen nun, dass dieser an und für sich schon ziemlich bedeutende Jodverlust infolge der oxydierenden Wirkung des Luftsauerstoffs durch die Gegenwart von Jodionen ausserordentlich vergrössert wird.

II. Bestimmung durch direktes Titrieren nach Fresenius.

Den durch die geschilderten Verhältnisse bedingten Fehler beim direkten Titrieren des Schwefelwasserstoffwassers vermeidet Fresenius[1]) bis zu einem gewissen Grade, indem er die verdünnte Lösung in eine nicht ganz zureichende Menge Jodlösung einfliessen lässt und dann mit der gleichen Jodlösung die Titration zu Ende führt. Auf diese Weise können sich die störenden Einflüsse erst geltend machen, wenn weitaus die grösste Menge des Schwefelwasserstoffs bereits zersetzt ist, die Konzentration des verbliebenen Restes also nur noch eine minimale ist. Haftet demnach der Arbeitsweise von Fresenius im Prinzipe auch der gleiche Fehler an, so war es immerhin möglich und nach den

[1]) loc. cit.

von ihm gegebenen analytischen Belegen wahrscheinlich, dass durch den von diesem genialen Analytiker gebrauchten Kunstgriff der Fehler auf ein Minimum reduziert werde.

A. In neutraler Lösung.

11. 20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser wurden auf 500 *cc* verdünnt; 25 *cc* dieser Lösung, entsprechend 1 *cc* der unverdünnten, verbrauchten beim direkten Titrieren 11,4 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung. Hierauf wurden aus einer Bürette 11 *cc* in ein Becherglas abgemessen und in diese unter Umschwenken 25 *cc* der verdünnten Schwefelwasserstofflösung einfliessen gelassen. Die entfärbte Flüssigkeit wurde alsdann mit Jod zu Ende titriert. Gesamt-Jodverbrauch: 13,14 *cc*. Hierauf wurde der Versuch wiederholt, die Schwefelwasserstofflösung aber in 12 *cc* Jodlösung einfliessen gelassen. Gesamt-Jodverbrauch: 13,44 *cc*. Bei einem dritten Versuche wurden von vornherein 13 *cc* Jodlösung abgemessen. Gesamtverbrauch 13,71 *cc*. Aus letzterem berechnet sich ein Schwefelwasserstoffgehalt von 0,232 %. Die Gewichtsanalyse ergab für je 20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser 0,2776 und 0,2779 *g* Cu_2S, im Mittel 0,2777 *g*, entsprechend 0,11898 *g* H_2S = 0,238 %.

12. 25 *cc* der verdünnten Lösung, entsprechend 1 *cc* der ursprünglichen, verbrauchten beim direkten Titrieren 5,0 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung.
25 *cc* einfliessen gelassen in 5,0 *cc* Jodlösung. Gesamtverbrauch: 6,91 *cc*,
25 *cc* « « « 6,0 *cc* « « 7,03 *cc*,
letzterem Werte entsprechen 0,119 % H_2S.

Die Gewichtsanalyse ergab für 50 *cc* der unverdünnten Lösung 0,1397 *g* Cu_2S, entsprechend 0,0598 *g* H_2S = 0,120 %.

13. 25 *cc* der verdünnten Lösung verbrauchten beim direkten Titrieren 9,70 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung.
25 *cc* einfliessen gelassen in 10 *cc* Jodlösung. Gesamtverbrauch: 12,52 *cc*,
25 *cc* « « « 12 *cc* « « 13,05 *cc*,
letzterem Jodverbrauch entsprechen 0,221 % H_2S.

Die Gewichtsanalyse hatte für 20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser 0,1043 *g* Cu_2S ergeben, entsprechend 0,0446 *g* H_2S = 0,223 %.

B. In alkalischer Lösung.

14. Ausführung wie bei den vorhergehenden Versuchen unter Zusatz von 25 *cc* Natriumhydrokarbonatlösung.

25 *cc* der verdünnten Lösung verbrauchten beim direkten Titrieren 11.4 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung.
25 *cc* einfliessen gelassen in 12 *cc* Jodlösung. Gesamtverbrauch 12,83 *cc*,
25 *cc* « « « 12 *cc* « « 12,83 *cc*.
Diesem Jodverbrauche entsprechen 0,217 % H_2S.

Die Gewichtsanalyse ergab für 20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser 0,1000 *g* Cu_2S, entsprechend 0,0428 *g* H_2S = 0,214 %.

15. 25 *cc* der verdünnten Lösung verbrauchten beim direkten Titrieren 15,0 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung.
25 *cc* einfliessen gelassen in 16,0 *cc* Jodlösung. Gesamtverbrauch 16,94 *cc*,
25 *cc* « « « 16,0 *cc* « « 16,93 *cc*,
dem entsprechen 0,284 % H_2S.

Die Gewichtsanalyse ergab für 50 *cc* 0,3321 *g* Cu_2S, entsprechend 0,1422 *g* H_2S = 0,284 %.

16. 25 *cc* einfliessen gelassen in 15 *cc* Jodlösung.[1])
Gesamtverbrauch . . . . 16,12 *cc*.
25 *cc* einfliessen gelassen in 15 *cc* Jodlösung.
Gesamtverbrauch . . . . 15,95 *cc*,
25 *cc* einfliessen gelassen in 15 *cc* Jodlösung.
Gesamtverbrauch . . . . 16,02 *cc*.
Der letzteren Zahl, die gerade das Mittel der beiden ersten darstellt, entspricht ein Schwefelwasserstoffgehalt von 0,271 %.

Die Gewichtsanalyse ergab für 20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser 0,1307 *g* Cu_2S, entsprechend 0,0558 *g* H_2S = 0,279 %.

Da anzunehmen war, dass der bei der jodometrischen Bestimmung gefundene niedrige Gehalt durch einen Verlust infolge von Verdunsten bedingt sei, wurde der Versuch mit dem gleichen Schwefelwasserstoffwasser wiederholt, in den Messkolben jedoch anstatt 25 *cc* 100 *cc* der Natriumhydrokarbonatlösung gebracht. Es wurden diesmal folgende Jodmengen verbraucht: 16,28—16,40—16,28; im Mittel 16,32 *cc*, entsprechend 0,276 % H_2S.

Durch besondere Versuche war vorher bereits festgestellt worden, dass die Gegenwart grösserer Mengen von Natriumhydrokarbonat ohne Einfluss auf die eigentliche Titrierung ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung, gleichgültig ob dieselbe neutral oder alkalisch ist,

---

[1]) Der Gehalt des Schwefelwasserstoffwassers war bereits bekannt.

direkt mit Jodlösung titriert werden kann, wenn man in der von Fresenius angegebenen Weise verfährt. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Gewichtsanalyse ist eine genügende.

III. Bestimmung durch Rücktitrieren.

A. In neutraler Lösung.

1 *cc* der verwendeten Natriumthiosulfatlösung entsprach 1,017 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung.

17. 25 *cc* der verdünnten Lösung, entsprechend 1 *cc* der ursprünglichen, wurden in 20 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung unter stetigem Umschwenken der letzteren einfliessen gelassen. Verbraucht wurden 6,62 und 6,49 *cc*, im Mittel 6,55 *cc* Thiosulfat, entsprechend 6,66 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung. Jodverbrauch 13,34 *cc*, entsprechend 0,225 $^0/_0$ H_2S.

Die Gewichtsanalyse ergab für 20 *cc* Schwefelwasserstoffwasser 0,1043 *g* Cu_2S, entsprechend 0,0446 *g* H_2S = 0,223 $^0/_0$ H_2S.

18. 25 *cc* der verdünnten Lösung von Versuch 12 (mit 0,120 $^0/_0$ H_2S) in 10 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung. Verbraucht Thiosulfat 2,78—2,78 *cc*, entsprechend 2,82 *cc* Jodlösung. Jodverbrauch = 7,18 *cc*, entsprechend 0,121 $^0/_0$ H_2S.

B. In alkalischer Lösung.

Bei Gegenwart von Natriumhydrokarbonat ist es aus bekannten Gründen nicht möglich, Jod mit Natriumthiosulfat zu titrieren. Hingegen können alkalisch gewesene Jodlösungen sehr wohl mit Thiosulfat titriert werden, wenn man sie zuvor ansäuert, wie dies schon verschiedentlich, zuletzt wieder von W. Fresenius und L. Grünhut[1]) nachgewiesen worden ist. Demnach stand auch der jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Rücktitrieren nichts im Wege. Im Gegenteil, es waren a priori auf diesem Wege die besten Resultate zu erwarten, da einerseits der katalytische Einfluss der Jodionen vollständig beseitigt, andererseits der Verlust durch Abdunsten von Schwefelwasserstoff auf ein Minimum beschränkt war.

19. Von dem bei Versuch 14 benutzten Schwefelwasserstoffwasser mit 0,214 $^0/_0$ H_2S wurden 25 *cc* in 20 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung einfliessen gelassen. Nach dem Ansäuern wurden 7,38—7,31, im Mittel 7,34 *cc* Thiosulfat verbraucht, entsprechend 7,46 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung. Jodverbrauch 12,54 *cc*, entsprechend 0,212 $^0/_0$ H_2S.

20. Von dem bei Versuch 15 benutzten Schwefelwasserstoffwasser mit 0,284 $^0/_0$ H_2S wurden 25 *cc* der unter Zusatz von 25 *cc* Natrium-

1) Diese Zeitschrift **44**, 197 (1905).

hydrokarbonat hergestellten, verdünnten Lösung in 25 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung einfliessen gelassen; alsdann wurde mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Verbraucht 7,96 *cc*, entsprechend 8,09 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung. Jodverbrauch = 16,91 *cc*, entsprechend 0,286 % H_2S.

21. Von dem bei Versuch 16 benutzten Schwefelwasserstoffwasser mit 0,279 % H_2S wurden 25 *cc* der mit 25 *cc* Natriumhydrokarbonat hergestellten, verdünnten Lösung in 20 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung einfliessen gelassen. Nach dem Ansäuern verbraucht 3,88—3,80—3,84 *cc* Thiosulfat, im Mittel 3,84 *cc*, entsprechend 3,90 *cc* $^{n}/_{100}$-Jodlösung. Jodverbrauch 16,10 *cc*, entsprechend 0,272 % H_2S.

Tatsächlich stimmen die nach dieser Methode erhaltenen Resultate gut mit den durch Gewichtsanalyse erhaltenen überein. Dass einmal etwas zu viel Schwefelwasserstoff gefunden wurde, erklärt sich zum Teile daraus, dass die von Fresenius geforderte Korrektur für diejenige Menge Jod, die erforderlich ist, um ein gleich grosses, mit Stärke versetztes Wasservolumen zu bläuen, nicht angebracht wurde. Für 50 *cc* Wasser beträgt dieselbe 0,1 *cc*, was ungefähr 1½ Einheiten in der 3. Dezimale beim Schwefelwasserstoff ausmacht. Bei grösseren Flüssigkeitsvolumen darf diese Korrektur natürlich nicht unterbleiben.

Im Anschlusse an die Versuche über die jodometrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurden auch noch zwei Versuche ausgeführt über die Bestimmung wasserlöslicher Sulfide.

Als Prüfungsobjekt wurde eine Natriumsulfidlösung verwendet, die auf folgende Weise dargestellt war. Der Gehalt einer reinen, kohlensäurefreien, aus metallischem Natrium in Silbergefässen hergestellten Natronlauge wurde durch Titrieren mit $^{n}/_{10}$-Salzsäure ermittelt.

1 *cc* enthielt 0,04108 *g* NaOH.

100 *cc* dieser Lauge wurden mit reinem Schwefelwasserstoff völlig gesättigt und der Überschuss des letzteren durch mehrstündiges durchleiten von Wasserstoff verjagt; hierauf wurden zu dieser Lösung von Natriumhydrosulfid wiederum genau 100 *cc* der gleichen Natronlauge zugegeben. Diese Lösung wurde auf genau 500 *cc* verdünnt und enthielt dann in 1 *cc* = 0,01603 *g* Na_2S.

22. 20 *cc* dieser Lösung wurden verdünnt auf 1 *l* und 25 *cc* direkt mit $^{n}/_{100}$-Jodlösung titriert. Es wurden verbraucht 20,70 und 20,72 *cc*,



im Mittel 20,71 *cc* Jodlösung, entsprechend 0,00803 *g* Na_2S. 1 *cc* der ursprünglichen Lösung enthält darnach 0,01606 *g* Na_2S.

23. 25 *cc* der verdünnten Lösung wurden in 25 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung einfliessen gelassen; alsdann wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumthiosulfat zurücktitriert; verbraucht 4,12 und 4,19 *cc* Thiosulfat, im Mittel 4,16 *cc*, entsprechend 4,23 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung. Jodverbrauch = 20,77 *cc*, entsprechend 0,008056 *g* Na_2S.

1 *cc* der ursprünglichen Lösung enthält demnach 0,01611 *g* Na_2S.

In beiden Fällen stimmen die erhaltenen Werte befriedigend mit dem wahren Gehalte überein. Die Bestimmung löslicher Sulfide kann bei Abwesenheit von Hydroxyden demnach sowohl durch direktes Titrieren wie auch durch Rücktitrieren stattfinden. Im ersteren Falle übt die Gegenwart von Jodionen keine Wirkung aus.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

1. Durch direktes Titrieren von Schwefelwasserstoff mit Jodlösung erhält man falsche, und zwar stets zu niedrige Werte, gleichgültig, ob man in neutraler oder alkalischer Lösung titriert. Auch bei sehr raschem Titrieren sind die Verluste noch ganz bedeutend.

2. Schwefelwasserstoff lässt sich durch direktes Titrieren mit Jodlösung bestimmen, wenn man sich des von Fresenius angegebenen Kunstgriffes bedient. Ist die Differenz zwischen der anfänglich abgemessenen Jodmenge und dem Gesamtjodverbrauch einigermaſsen erheblich (grösser als 1 *cc* $^n/_{100}$-Jodlösung), so ist der Versuch unter Vergrösserung des ersten Jodvolumens zu wiederholen.

3. Die Methode des Rücktitrierens liefert richtige Werte, die sowohl unter sich wie auch mit den Ergebnissen der Gewichtsanalyse übereinstimmen, gleichgültig ob man in neutraler oder alkalischer Lösung arbeitet. In letzterem Falle ist die Jodlösung vor dem Titrieren mit Natriumthiosulfat natürlich anzusäuern. Bei starken Schwefelwasserstofflösungen empfiehlt sich zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten die Anwendung von Natriumhydrokarbonat.

4. Lösliche Sulfide lassen sich sowohl direkt mit Jod titrieren, als auch auf dem Wege der Restmethode. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass in der Praxis Lösungen von Alkalisulfiden fast immer Thiosulfat enthalten, das dann die Werte für ersteres zu hoch ausfallen lässt.

5. Es empfiehlt sich, das Jod in Form einer $^n/_{100}$-Jodlösung anzuwenden und das zu untersuchende Schwefelwasserstoffwasser erforderlichen Falles mit luftfreiem Wasser zu verdünnen.

Freiberg i. S., August 1905.

Über die Bestimmung von Phenol und Rhodanwasserstoffsäure in Abwassern.

Von

Dr. O. Korn.

(Mitteilung aus dem staatl. hygienischen Institut zu Hamburg.)

Es war von Interesse zu wissen, wie weit die bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Phenol und Rhodanwasserstoffsäure auf Abwasser, welche diese Stoffe enthalten, anwendbar sind.

I. Die Bestimmung von Phenol.

Von den gewichtsanalytischen Methoden zur quantitativen Phenolbestimmung musste abgesehen werden, da ihnen verschiedene Mängel anhaften, die um so mehr ins Gewicht fallen mussten, als es sich bei Abwassern meist um geringe Mengen handelt. Als geeignet schien die maſsanalytische Methode von Messinger und Vortmann[1], wie sie von Kossler und Penny[2]) zur Bestimmung der Harnphenole angewandt wurde. Dieses Verfahren beruht bekanntlich darauf, dass das abdestillierte Phenol durch überschüssigen Jodzusatz in Trijodphenol verwandelt und das nicht verbrauchte Jod mittels Thiosulfatlösung zurücktitriert wird. Der Verlauf der Reaktion ist nach Kossler und Penny (l. c.) folgender:

$$2\,NaHO + 2\,J = NaOJ + NaJ + H_2O.$$

$$C_6H_5OH + 3\,NaOJ = C_6H_2J_3OH + 3\,NaOH.$$

Da 3 Moleküle Natriumhypojodit 6 Atomen Jod entsprechen, so kann man die Bildung des Trijodphenols auch durch die folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_5OH + 6\,J = C_6H_2J_3OH + 3\,HJ.$$

Nach dem Ansäuern findet folgende Umsetzung statt:

$$NaOJ + NaJ + H_2SO_4 = J_2 + Na_2SO_4 + H_2O,$$

so dass das ganze unverbrauchte Jod wiedergefunden wird.

Diese Methode ist für Abwasser ebenfalls anwendbar, wenn man dafür sorgt, dass

1. der Schwefelwasserstoff und die Sulfide vorher entfernt werden (besonders bei Faulkammerabflüssen) und
2. beim Eindampfen die Flüssigkeit andauernd stark alkalisch bleibt.

Das erstere erreicht man durch einen Zusatz von Zinkazetat, das letztere durch genügenden Zusatz von Natronlauge.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2313; diese Zeitschr. **31**, 220.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie **17**, 117—139; diese Zeitschrift **32**, 123.

Bei den Versuchen, welche bezweckten, das angegebene Verfahren zu prüfen, wurde destilliertes Wasser und Abwasser, welche mit bestimmten Mengen Phenol versetzt waren, der Untersuchung unterworfen. Die Methode, welche zu guten Resultaten führte, gestaltete sich folgendermafsen:

Zu 200 *cc* Abwasser, welche 15, 10 oder 5 *mg* Phenol enthielten, wurden 5 *cc* gesättigte Zinkazetatlösung gesetzt. Nach dem Umschütteln wurde die Mischung in einem verschlossenen Mischzylinder 12 Stunden beiseite gestellt. Hierauf wurde filtriert und das Filtrat in einer Porzellanschale, nachdem es mit Natronlauge stark alkalisch gemacht war, bis auf zirka 50 *cc* eingedampft. Man bemerkte dabei das Entweichen von Ammoniak und Aminen; wie bekannt, werden hierdurch auch Azeton und ähnliche Verbindungen beseitigt. Nach dem Abdampfen wurde der Rest quantitativ in einen Erlenmeyerkolben gespült und mit zirka 100 *cc* destilliertem Wasser verdünnt. Man liess abkühlen, setzte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und einige Bimssteinstückchen hinzu und destillierte bis auf etwa 20 *cc* ab. Nach dem Erkalten setzte man zu dem sauren Rückstand im Destillierkolben etwa 100 *cc* destilliertes Wasser und destillierte dieselben wieder in eine andere Vorlage ab. Dieser Prozess wurde noch einmal wiederholt. Es ist dann gewöhnlich die ganze Phenolmenge überdestilliert.

Um mit übergegangene Säuren, welche einen störenden Einfluss bei der späteren Jodierung ausüben könnten, zu entfernen, wurden die erhaltenen Destillate mit gepulvertem Kalziumkarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion geschüttelt und noch einmal destilliert. Man verfährt zweckmäfsig so, dass, nachdem die erste Destillation mit Kalziumkarbonat beendet ist, zu dem erkalteten Rest in dem Destillierkolben das zweite saure Destillat gesetzt wird, welches man eventuell nach Zusatz von noch etwas Kalziumkarbonat in eine zweite Vorlage destilliert. Mit dem dritten sauren Destillate verfährt man in analoger Weise. Bei diesen zweiten Destillationen dienen Jodierungskolben als Vorlagen. Zu den erhaltenen (3) Destillaten, von denen das erste die bei weitem grösste Menge Phenol enthält, setzt man 15 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge (beziehungsweise so viel, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch ist) und erwärmt im Wasserbade auf 60° C. Dann setzt man 30 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (beziehungsweise entsprechend mehr oder weniger) hinzu, verschliesst sofort dicht mit dem Glasstöpsel, schüttelt um und lässt abkühlen. Danach fügt man 10 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1—3 Vol. Wasser), beziehungsweise so viel bis zur sauren Reaktion und etwas Stärkelösung hinzu und titriert mit $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung. Der Endpunkt wird durch den Übergang der dunkel blauvioletten Färbung in helles Rosa markiert. Der Farbenumschlag ist deutlich.



Aus unten stehender Tabelle sind die angewandten Mengen der Normallösungen bei verschiedenen Phenolmengen, sowie die erhaltenen Resultate ersichtlich.

No.	Angewandte Phenollösung	$^1/_{10}$-Normal-Natronlauge cc	$^1/_{10}$-Normal-Jodlösung cc	Zurücktitriert mit Natriumthiosulfat cc	Verbraucht Jodlösung cc	Gefunden Phenol mg
1.	150 cc destill. Wasser + 50 cc Phenollösung = **15 mg Phenol**	15	30	29,5 Thios. = 30 Jod 1 Destillat 22,1 2 " 27,7 3 " 29,6	9.35	14,65
2.	dasselbe	15	30	1 Destillat 22,2 2 " 27,6 3 " 29,5	9,36	14.67
3.	150 cc Abwasser aus Faulkammer + 50 cc Phenollösung = **15 mg Phenol**	15	30	1 Destillat 21,3 2 " 28,6 3 " 29,5	9.27	14,53
4.	dasselbe	15	30	1 Destillat 21,4 2 " 28,4 3 " 29,6	9,35	14,65
5.	180 cc Abwasser + 20 cc Phenollösung = **10 mg Phenol**	10	20	19,0 Thios. = 20 Jod 1 Destillat 13,3 2 " 18,95 3 " 19,05	6,05	9.48
6.	dasselbe	10	20	1 Destillat 13,3 2 " 18,8 3 " 19,0	6,21	9,73
7.	dasselbe	10	20	1 Destillat 13,4 2 " 18,65 3 " 19,1	6,29	9,86
8.	190 cc Abwasser + 10 cc Phenollösung = **5 mg Phenol**	10	20	20,1 Thios. = 20 Jod 1 Destillat 17,0 2 " 19,8 3 " 20,1	3,39	5,31
9.	dasselbe	10	20	1 Destillat 16,9 2 " 19,95 3 " 20,1	3,32	5,20
10.	dasselbe	10	20	1 Destillat 16,95 2 " 19,9 3 " 20,1	3,33	5,22

Bei dieser Gelegenheit wurde noch geprüft, ob Kalziumkarbonat beim Destillieren Phenol zurückhält. Es wurden 150 *cc* destilliertes Wasser, welches 15 *mg* Phenol enthielt, mit überschüssigem Kalziumkarbonat versetzt und destilliert. Nachdem etwa 100 *cc* übergegangen waren, wurde unterbrochen und nach dem Abkühlen das abdestillierte Wasser im Destillierkolben durch Hinzufügen von 100 *cc* destilliertem Wasser ersetzt; darauf wurden in eine andere Vorlage 100 *cc* abdestilliert. Dieser Prozess wurde noch einmal wiederholt. Als Vorlagen dienten Jodierungskolben. Die Bestimmung des Phenols in den Destillaten wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. In einem Versuche wurden statt 15 *mg*, 14,81 *mg*, in dem andern 14,74 *mg* Phenol wiedergefunden. Es konnte durch diese Versuche bestätigt werden, dass Kalziumkarbonat kein Phenol zurückhält.

II. Die Bestimmung von Rhodanwasserstoffsäure.

Es wurde zunächst versucht, einer Rhodanammoniumlösung von bekanntem Gehalt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure den Rhodanwasserstoff durch Schütteln mit Äther zu entziehen, denselben durch Schütteln der ätherischen Auszüge mit Kalilauge wieder zu binden und schliesslich mafsanalytisch zu bestimmen [1]).

100 *cc* Wasser, welche 10 *cc* einer Zehntelnormal-Rhodanammonlösung = 76 *mg* Rhodanammonium enthielten, wurden mit Schwefelsäure sauer gemacht und in einem Scheidetrichter dreimal mit je 50 *cc* Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden gesammelt und mit Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt war, geschüttelt, sodann noch zweimal mit reinem Wasser geschüttelt, bis die alkalische Reaktion des Wassers vollständig verschwunden war. Die gesammelten alkalischen Auszüge wurden sauer gemacht, mit 20 *cc* $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung versetzt und nach Zusatz von 5 *cc* kalt gesättigter Eisenalaunlösung in bekannter Weise mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung titriert. Die erhaltenen Resultate sind in unten stehender Tabelle zusammengestellt. Es geht daraus hervor, dass nach der beschriebenen Ätherausschüttlungsmethode nur etwa die Hälfte des aus der angewandten Menge Rhodanammonium frei werdenden Rhodanwasserstoffs in den Äther übergegangen war, so dass es also nicht gelang, brauchbare Resultate zu erhalten.

[1]) cf. Neubauer u. Vogel, Analyse des Harns, 1898, S. 730.

Tabelle I.

	Angewandte Rhodanammonlösung	Nach dem Ausschütteln war in den Äther übergegangen	
		Rhodanammon *mg*	In Prozenten der angewandten Menge
1.	10 *cc* : 100 *cc* verdünnt = 76 *mg* Rhodanammon	34,96	46,01
2.	10 *cc* : 100 *cc* verdünnt = 76 *mg* Rhodanammon	44,08	58,01

Da in Abwassern meist nicht unbeträchtliche Mengen Chloride enthalten sind, schien es von Interesse, zu wissen, in welchem Mafse die beim Ansäuern mit Schwefelsäure aus den Chloriden frei werdende Chlorwasserstoffsäure mit in den Äther übergeht. Zu diesem Zwecke wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Chlornatriumlösung mit Äther ausgeschüttelt in derselben Weise, wie es (weiter oben) bei dem Ausschütteln der Rhodanammonlösung beschrieben wurde. Nachdem die eventuell in den Äther übergegangene Chlorwasserstoffsäure wieder an Alkali gebunden war, konnte mit Silbernitratlösung nur eine schwache Opaleszenz hervorgerufen werden, so dass nur Spuren von Chlorwasserstoffsäure in den Äther übergegangen waren. Bei Wiederholung des Versuchs konnte nur das erhaltene Resultat bestätigt werden.

Die Fällung des Rhodanammons mittels schwefliger Säure und Kupfervitriol eignet sich nach Lunge[1]) für die Bestimmung des Rhodans in Gaswassern nicht. Danach bietet diese Methode mancherlei Schwierigkeiten, welche Dyson, ihr Urheber, auch zugibt. Aus schwächeren Gaswassern erhält man unter Umständen gar keinen Niederschlag, weil das Rhodankupfer durchaus nicht unlöslich ist. Da man bei Abwassern meist mit geringen Mengen von Rhodanverbindungen zu tun haben wird, wird diese Methode kaum in Betracht kommen können.

Lunge (l. c.) bestimmt in Gaswassern das Rhodan mit guten Resultaten durch die titrimetrisch-kolorimetrische Methode; er setzt zu der Vergleichslösung so viel $^{n}/_{10}$-Rhodanlösung hinzu, bis die Farbengleichheit erreicht ist. Die kolorimetrische Methode eignet sich auch zur Bestimmung in gewöhnlichen Abwassern, wenn man die zu vergleichenden Lösungen in Hehnerschen Zylindern betrachtet und von der stärker gefärbten Flüssigkeit so viel ausfliessen lässt, bis Farbengleichheit erreicht ist.

[1]) Lunge, chem. techn. Untersuchungsmethoden Bd. II, 1905, S. 676, 685.



Als Vergleichslösung gebrauchte ich eine Zehntel-Normal- und eine Hundertstel-Normal-Rhodanammonlösung.

Die Einstellung der $^{n}/_{10}$-Rodanlösung wurde in der bekannten Weise vorgenommen. Die erforderlichen Lösungen sind

1. $^{1}/_{10}$-Rhodanammonlösung
2. $^{1}/_{10}$-Silberlösung.

Durch Verdünnen (1:10) stellt man die $^{1}/_{100}$-Normallösung her.

Es wurden 2 Reihen von Versuchen gemacht. Bei der ersten Serie diente die $^{1}/_{10}$-Normal-Rhodanammonlösung als Vergleichslösung, und zwar in einer Verdünnung von 0,5 *cc* auf 100 *cc*, entsprechend 3,8 *mg* des Salzes in 100 *cc*. Zu 100 *cc* der Vergleichslösung sowie zu 100 *cc* der Probe setzt man 1 *cc* Salzsäure und 1 *cc* 5-prozentige Eisenchloridlösung, mischt und vergleicht in Hehner'schen Zylindern. Es wurden je 100 *cc* Abwasser mit 1 bis 5 *cc* $^{n}/_{10}$-Rhodanlösung versetzt, einige Tropfen konzentrierte Chlorzinklösung zugegeben, geschüttelt und nach der Sedimentation filtriert. Nachfolgende Tabelle zeigt in ihrem ersten Teil die Resultate dieser Untersuchungen. Bei einer zweiten Reihe von Untersuchungen dienten 2 *cc* $^{n}/_{100}$-Rhodanammonlösung, verdünnt zu 100 *cc*, entsprechend 1,52 *mg* Rhodanammon als Vergleich. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in den zweiten Teil der Tabelle eingetragen.

Tabelle II.

	In 100 *cc* Abwasser waren enthalten:	Die im Verhältnis zur Vergleichslösung stärker gefärbte Abwasserprobe musste abgelassen werden bis: *cc*	Gefundene Werte: *mg*
Vergleichslösung:	1 *cc* = 7,6 *mg*	48	8,0
0,5 *cc* Rhodanammonlösung,	2 „ = 15,2 „	25	15,2
zu 100 *cc* Wasser verdünnt	1 „ = 7,6 „	51	7,45
= 3,8 *mg* Rhodanammon.	5 „ = 38,0 „	50	38,0
	musste auf 20 *cc* abgelassen und bis auf 100 *cc* verdünnt werden, um vergleichbar zu sein		
	3 *cc* = 22,8 *mg*	36	21,1
	musste auf 50 *cc* abgelassen und auf 100 *cc* verdünnt werden, um vergleichbar zu sein		
	2 *cc* = 15,2 *mg*	22	17,3
	0,5 „ = 3,8 „	war gleich Titer	3,8

	In 100 *cc* Abwasser waren enthalten:	Die im Verhältnis zur Vergleichslösung stärker gefärbte Abwasserprobe musste abgelassen werden bis: *cc*	Gefundene Werte: *mg*
Vergleichslösung:	2 *cc* = 1,52 *mg*	war gleich Titer	1,52
2 *cc* Rhodanammonlösung	3 „ = 2,28 „	65	2,34
zu 100 *cc* Wasser verdünnt	4 „ = 3,04 „	52	2,92
= 1,52 *mg* Rhodanammon	10 „ = 7,6 „	41	7,41
	musste bis 50 *cc* abgelassen und auf 100 *cc* verdünnt werden		
	5 *cc* = 3,8 *mg*	40	3,8

Demnach eignet sich zur Bestimmung des Phenols im Abwasser die von Kossler und Penny (l. c.) zur Bestimmung der Harnphenole angewandte Methode; man erhält damit unter Innehaltung der angegebenen Modifikation (s. o.) gute Resultate. Zur Bestimmung der Rhodanwasserstoffsäure wird man sich am zweckmäfsigsten des kolorimetrischen Verfahrens bedienen, welches auch kleinste Mengen mit Sicherheit feststellen lässt.

Über zwei neue Apparate zur Elementaranalyse.

Von

E. Rupp.

(Mit Abbildungen.)

I. Azotometer.

Zur Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas ist als Gassammler wohl zumeist das Azotometer von H. Schiff[1]) im Gebrauch. Die Handhabung desselben ist eine überaus einfache. Dennoch pflegt es — dem Anfänger zumal — gelegentlich vorzukommen, dass durch folgeunrichtige Handhabung der Niveaubirne und der Klemmschraube zwischen Sammler und Rohr die Lauge in das Verbrennungsrohr zurücksteigt.

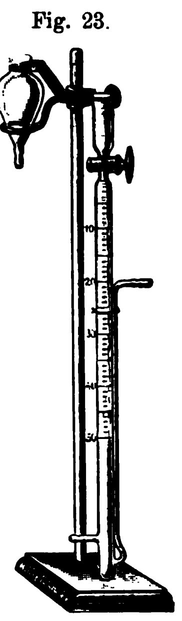
Dieser Übelstand kommt so gut wie vollständig in Wegfall bei dem Apparate von H. Schwarz[2]). Derselbe besteht aus einer U-Röhre,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 885; diese Zeitschrift 7, 430 und 20, 257.

[2]) Ebendaselbst 18, 771; diese Zeitschrift 20, 257.

deren einer Schenkel die Messröhre bildet, deren anderer, kapillar verengter aber nahezu eben so langer Schenkel die Verbindung mit dem Verbrennungsrohr vermittelt. Die in Frage kommenden Druckverhältnisse sind nicht dazu angetan, das als Sperrmittel dienende Quecksilber über die Kapillare hinauszuheben und damit der Lauge den Weg frei zu geben. Hiergegen ist der auf Holz montierte Schwarz'sche Sammler wesentlich massiger und auch unhandlicher, da ihm die Niveaubirne fehlt. Das Niveau der Lauge wird durch Ablassen mittels Glashahns, beziehungsweise Zugiessen reguliert. Diesen mehr äusserlichen Punkten gesellt sich der wesentlichere Übelstand zu, dass das oben erwähnte Kapillarrohr am tiefsten Punkte der Messröhre angeblasen ist. Das Sperrquecksilber lastet daher mit seiner ganzen Masse auf dem eindringenden Gase und wird immer erst gehoben, wenn eine mächtige, den ganzen Querschnitt der Messröhre erfüllende Gasblase sich angesammelt hat. Es liegt auf der Hand, dass hierbei die Kontrolle über die Verbrennungsgeschwindigkeit eine schwierigere ist als beim Schiff'schen Apparat, wo die Gasentwickelung bei normaler Verbrennung in kleinen, sich leicht von beigemengter Kohlensäure befreienden Bläschen erfolgt. Ganz entsprechend gestalten sich naturgemäfs auch die im Inneren der Verbrennungsröhre herrschenden Drucke, je nachdem ein Sammler der einen oder anderen Konstruktion an jene angeschlossen ist.

Fig. 23.



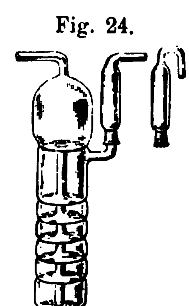
In nebenstehend abgebildetem Stickstoffsammler, Figur 23, sind nun die Vorteile beider Apparate verbunden. Die Anwendungsweise entspricht derjenigen des Schiff'schen Apparates, indem man zunächst so viel Quecksilber einfüllt, dass dessen Niveau etwa 1—2 *cm* hoch über den Kapillaransatz zu stehen kommt, und dann durchaus wie dort weiter verfährt.

Das Einschalten einer Klemmschraube zwischen Sammler und Verbrennungsrohr ist entbehrlich, da auch bei offener Kapillare und erhöhtem Stande der Niveaukugel das Sperrquecksilber in der Kapillare nur mäfsig ansteigt. Ein Überdrücken der Lauge ist darum ausgeschlossen.

II. Kaliapparat.

Unter den vielen Modellen von Kohlensäureabsorptionsapparaten, die seit der Konstruktion des Liebig'schen Kaliapparates auftauchten, ist kaum eines dem Liebig'schen Prinzipe treu geblieben. Die überwiegende Mehrzahl derselben stellt ein System von Waschflaschen dar, die teils neben, teils über, teils in einander angeordnet sind. Die Absorptionsfähigkeit solcher Systeme ist eine erhöhte. In zwei Punkten stehen sie jedoch erheblich hinter dem Liebig'schen Kaliapparate zurück. Einmal sind viele unter ihnen unbequem zu füllen und namentlich nur mit Mühe vollständig zu entleeren. Zum andern hat der Gasstrom in denselben einen ganz erheblich höheren Druck zu überwinden. Derselbe Druck tritt naturgemäſs auch im Verbrennungsrohr auf, womit die Gefahr von Undichtwerden und Aufblasen der Röhren bei Überhitzung wächst. Es ist darum auch nicht möglich, mehr als 3—4 der kleinen Waschflaschen hinter einander zu schalten.

Fig. 24.



Nebenstehend abgebildeter Kaliapparat, Figur 24, besteht nun aus sieben über einander angeordneten Absorptionskammern und kommt trotzdem in den Druckverhältnissen dem Liebig'schen Kaliapparat am nächsten. Es erhellt dies aus folgender Versuchsreihe, bei der einige mit Wasser beschickte Kaliapparate an Stelle des Anhängefläschchens an ein Lunge'sches Gasvolumeter angeschlossen waren. Es wurde das Niveaurohr stark erhöht und festgesellt, bis zu welcher Mindesterhöhung herab Luft aus dem Volumeter durch den Kaliapparat geht.

Diese betrug:

55 *mm*	beim Liebig'schen Kaliapparat,
60—65 «	bei vorliegendem Modell,
100—110 «	beim Geissler'schen Kaliapparat (mit 3 Kammern),
100—105 «	beim Bender- und Hobein'schen Apparat (mit 3 Kammern),
115—120 «	bei einem Modell mit vier Waschkammern.

Wie die Skizze zeigt treten die Verbrennungsgase zunächst in die oberste Kammer ein, deren Bodenfläche $^1/_2$—1 *mm* hoch mit Kalilauge der üblichen Konzentration benetzt ist. Von hier werden die Gase zur untersten Kammer hinabgeführt und durchstreichen dann in freiem Auf-

stieg die fünf überlagernden Kammern, deren Trennungswände je zwei kleine, wechselweise gelagerte Durchstiche aufweisen. Nicht absorbierte Gasreste verlassen schliesslich durch das seitlich aufsitzende Natronkalkröhrchen den Apparat. Erwähnte Durchstiche befinden sich am tiefsten Rande der leichtgewölbten Zwischenwände. Es sammeln sich in folge dessen die Gasblasen unter diesen Wölbungen, verweilen dort in breiter Schicht über der Kalilauge und drängen sich schliesslich in lang gezogener, allseitig vom Absorptionsmittel umgebener Form durch die englumigen Durchstiche hindurch. Es liegt nahe, dass die Absorption hierbei eine wesentlich vollkommenere sein muss als beim Niedergehen des Gases in der engen Röhre einer Waschflaschenvorrichtung, wo die Gasblase die Lauge vor sich herschiebt und nur mit deren sich rasch sättigender, verschwindend kleiner Oberflächenkuppe in Berührung ist.

Bei lebhaftem Gasstrome, eventuell also zu rascher Verbrennung, erleiden die Gasblasen zufolge von Durchschnürung in den Durchstichen eine solch feine Verteilung, dass die Lauge schaumig erscheint, eine Beschaffenheit bei der das Absorptionsvermögen der Lauge naturgemäfs ein sehr gutes ist.[1])

Bei Beschickung des Apparates durch Saugen am Natronkalkröhrchen werden die vier untersten Kammern ganz, die fünfte zum Teil mit Lauge gefüllt. Indem die Wölbungen der Zwischenböden sich mit Luft füllen, tritt die Lauge hernach selbsttätig über den Siebboden der fünften Kammer. Die Raumverhältnisse der obersten Kammer sind derart, dass selbige alle im Apparat befindliche Lauge zu fassen vermag, so dass ein Übersteigen der letzteren unter allen Umständen ausgeschlossen ist. Das Gewicht des gefüllten Apparates beträgt etwa 70 *g*.

Das Natronkalkröhrchen mündet in eine enge Kapillare aus, so dass vom Vorlegen eines Chlorkalziumrohres wohl abgesehen werden kann.

Beide Apparate werden von der Firma Hugershoff in Leipzig hergestellt und können von derselben bezogen werden.

[1]) Schöler macht von diesem Umstande in der Weise Gebrauch, dass er der Lauge direkt Seife zusetzen lässt. (Chemiker-Zeitung 1905, No. 41.) Der Nutzen eines solchen Zusatzes leuchtet wohl ein, in praxi dürfte er sich aber dennoch kaum einführen.

Die Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt durch Behandeln ihrer Sulfide mit verdünnten Säuren.

Von

W. Funk.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Bergakademie Freiberg Sa.)

Allgemeines.

Das analytische Verhalten des Nickels und Kobalts ist in so fern auffallend, als ihre Sulfide zwar aus mineralsaurer Lösung unter gewöhnlichen Verhältnissen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, dabei aber die mit Alkalisulfid gefällten Schwefelmetalle in verdünnten Säuren nur wenig löslich sind. Dieses widersprechende Verhalten hat schon verschiedene Deutungen erfahren [1]), könnte aber trotzdem durch genauere Untersuchungen noch weiter aufgeklärt werden. Da im Gegensatze zu Nickel- und Kobaltsulfür die Schwefelmetalle des Eisens und Mangans in Säuren leicht löslich sind, so hat man dieses verschiedene Verhalten der Metalle auch zu ihrer Trennung benutzt [2]), und zwar nicht nur in der qualitativen Analyse, wo dieses Verfahren noch heute in Gebrauch ist, sondern auch in der quantitativen, in der es allerdings nur noch wenig angewandt wird, da die Trennung leicht in doppelter Hinsicht unvollständig ist. Daher findet man diese Methode in den neueren Lehrbüchern meist nicht mehr erwähnt. Man bedient sich vielmehr zur Trennung des Nickels und Kobalts von Eisen anderer allgemein eingeführter Verfahren, während zur Trennung ersterer Metalle von Mangan ebenfalls eine ältere, von Fresenius [3]) früher auch zur Trennung von Eisen vorgeschlagene Methode empfohlen wird, nämlich die Behandlung einer stark essigsauren Metalllösung mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit von viel Alkaliazetat. Eine andere, ebenfalls ältere Trennungsmethode von Gibbs [4]) erfreut sich nur geringer Beliebtheit, besonders wohl des Arbeitens mit gasförmigen Cyanwasserstoff wegen. Da auch die Trennung des Mangans durch Abscheidung desselben als höheres

---

1) Vergl. Villiers, Comptes rendus **119**, 1208, 1263; Herz, Zeitschrift f. anorgan. Chemie **27**. 390; Ostwald, Grundlinien der anal. Chemie 3. Auflage, S. 147.

2) Fresenius, Quantit. Anal. I, 579; Rose-Finkener, Handb. d. anal. Chemie II, 131, 133, 145.

3) Ebendaselbst I, 579.

4) Diese Zeitschrift **3**, 332 (1864); Fresenius, a. a. O., I, 586.

hydratisches Oxyd nicht sehr zuverlässig ist, so ist die Zahl und Güte der Verfahren zur Scheidung des Mangans von Nickel und Kobalt keine grosse. Es musste daher von Interesse sein, die zuerst genannte Trennungsmethode, Behandeln der Sulfüre mit verdünnter Säure, nochmals eingehend zu prüfen, vor allem auch aus folgendem Grunde: Es liegt in der analytischen Praxis häufig der Fall vor, zugleich Eisen und Mangan von Nickel und Kobalt zu trennen, so zum Beispiel bei der Gehaltsbestimmung der wichtigen neukaledonischen Kobalterze, die neben viel Eisenoxyd noch über 30 % Braunstein enthalten. Die Arbeitsdauer musste bei dieser Untersuchung wesentlich abgekürzt werden, wenn es gelang, Eisen und Mangan gleichzeitig durch dieselbe Operation zu entfernen.

Sowohl Rose als Fresenius beschränken sich bezüglich dieser Methode auf kurze Angaben (a. a. O.). Ersterer empfiehlt nur, die gefällten Sulfide mit verdünnter Säure zu behandeln, während letzterer vorschreibt, sehr verdünnte Salzsäure zuzusetzen und dann mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Gleichzeitig hält er es für erforderlich, die Operation im Filtrate zu wiederholen, rät aber auch umgekehrt, die gewogenen Kobalt- und Nickelniederschläge auf Mangan und besonders auf Eisen zu prüfen. Später empfahl Mackintosh[1]) als für die Bestimmung von wenig Nickel und Kobalt in eisenreichen Substanzen (Magnetkiesen) genügend genaues Verfahren, die gefällten Sulfide mit 5-prozentiger Salzsäure zu behandeln. — Ausführliche Untersuchungen über Bildung und Verhalten von Nickel- und Kobaltsulfür in saurer Lösung hat Baubigny[2]) angestellt, dessen Arbeitsweise sich beim gewöhnlichen, praktisch-analytischen Arbeiten allerdings kaum anwenden lässt.[3]) Nach ihm hängt die Bildung des Schwefelnickels ab von dem Verhältnis zwischen Metall- und Säuremenge, von der Natur der Säure, der Temperatur, Versuchsdauer, dem Sättigungsgrade der Flüssigkeit in

1) Diese Zeitschrift **27**, 508 (1888)

2) Comptes rendus **94**, **95**, **105**, **106**.

3) Baubigny ging aus von neutralen Nickel- und Kobaltsulfatlösungen, die er erhielt durch Auflösen der auf 440° erhitzten Salze. Ferner sättigte er diese Lösungen in Kolben bei 0° mit Schwefelwasserstoff und schmolz die Gefässe zu, worauf er die Kolben mit der Lösung und dem Gase mehrere Stunden bis Tage und noch länger stehen liess, entweder in der Kälte oder nach vorherigem Erwärmen auf 100°.

Bezug auf Schwefelwasserstoff und dem Verhältnis zwischen Flüssigkeits- und Gasvolumen. Nickelsulfür verhält sich ähnlich wie Kobaltsulfür, nur fällt in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung letzteres leichter aus, während im allgemeinen in Chlorürlösung sich schwerer Sulfür bildet als in Sulfatlösung.

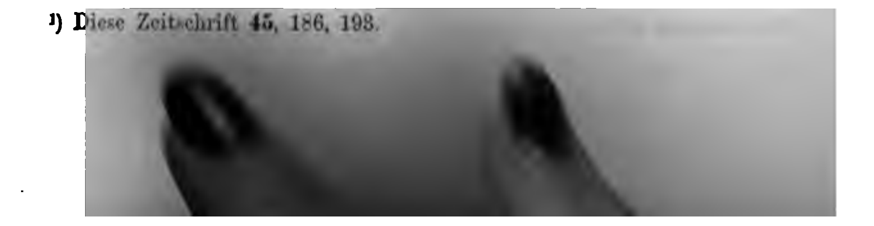
Bei den von mir angestellten Versuchen handelte es sich weniger um die Bildung der Sulfüre des Nickels, Kobalts, Eisens und Mangans in saurer Lösung, als um ihr Verhalten nach der Fällung mit Alkalisulfid gegen Säuren, wobei die Versuchsbedingungen möglichst allgemein gehalten wurden. Auch wurde die Methode nicht nur für die Anwendung von Mineralsäure, sondern auch von Ameisensäure geprüft.

Experimentelles.

Es wurden teils Chloridlösungen, teils Sulfatlösungen der Metalle angewandt. Die Darstellung der ersteren ist schon früher [1]) beschrieben worden. Als Ausgangsmaterial für die letzteren dienten bei Nickel- und Kobaltsulfat die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle, die in Salpetersäure gelöst und dann durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfate übergeführt wurden. Ebenso wurde eine Ferroammoniumsulfatlösung erhalten durch Lösen von elektrolytisch abgeschiedenem Eisen in Schwefelsäure unter Zusatz einer äquivalenten Menge Ammoniumsulfat. Zur Herstellung einer Mangansulfatlösung wurde reine Manganchlorürlösung mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösungen waren neutral oder nur schwach sauer. Die Gehalte wurden teils elektrolytisch, teils gewichtsanalytisch ermittelt:

1 *cc* Nickelchlorürlösung = 0,005665 *g* Ni;
1 „ Nickelsulfatlösung = 0,005360 „ Ni.
1 „ Kobaltchlorürlösung = 0,005150 „ Co;
1 „ Kobaltsulfatlösung = 0,005460 „ Co.
1 „ Manganchlorürlösung = 0,007084 „ Mn;
1 „ Mangansulfatlösung = 0,006103 „ Mn.
1 „ Eisenchloridlösung = 0,005080 „ Fe;
1 „ Ferroammoniumlösg. = 0,005169 „ Fe.

[1]) Diese Zeitschrift 45, 186, 193.



1. Trennung der Metallsulfide durch Behandeln mit Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure.

a) Verhalten der einzelnen Metallsulfide: Zuerst wurde mit einfachen Metalllösungen gearbeitet. Dabei war die Arbeitsweise kurz folgende: Abgemessene Volumina dieser Lösungen, entsprechend je etwa 0,1 *g* Metall, wurden bei verschiedener Verdünnung in der Siedehitze mit frisch bereitetem, schwach gelblichem Schwefelammonium bis zur vollständigen Fällung, aber in möglichst geringem Überschusse, versetzt. Dann wurde zu der das Sulfid enthaltenden Flüssigkeit entweder sofort in der Wärme oder nach erfolgter Abkühlung Normal-Salz- oder -Schwefelsäure zugefügt. Eisen- und Mangansulfür lösten sich natürlich glatt auf, nur im ersteren Falle enthielt der rückständige Schwefel bisweilen geringe Mengen Eisen, herrührend von der Zersetzung des Schwefeleisens durch Oxydation.[1]) Letztere lässt sich vermeiden, wenn man in mäfsiger Wärme mit Schwefelammonium fällt, längere Zeit absitzen lässt, ohne umzurühren, und erst dann Säure zugibt. Die Nickel- oder Kobaltsulfür enthaltenden Lösungen wurden nach dem Säurezusatz 5 Minuten stehen gelassen, dann filtriert und die Niederschläge mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen.[2]) Letzteres ist nötig, da bei Anwendung reinen Wassers das Waschwasser mit Schwefelammonium stets eine schwache Bräunung zeigt. Da beobachtet wurde, dass sich die Schwefelmetalle bei ihrer Fällung erst nach längerem Erhitzen und, besonders Kobalt, auch dann noch in ziemlich feinverteilter Form absetzen — entsprechend der bekannten Neigung der gefällten Metallsulfide, kolloidale Lösungen zu bilden — wurden bei manchen Versuchen vor der Fällung gewisse Mengen Ammonsalz zugefügt. Es wird hierdurch die Löslichkeit der Sulfide in Säuren beträchtlich verringert, wohl deswegen, weil dieselben weniger fein verteilt ausfallen und so durch Säuren weniger leicht angreifbar sind. Die Filtrate von den Sulfürniederschlägen wurden mit Schwefelsäure eingedampft und ihr Gehalt an Nickel oder Kobalt elektrolytisch bestimmt. Je nach den Bedingungen waren die Resultate sehr verschieden; die günstigsten wurden erhalten, wenn man **die Sulfide bei Gegenwart von Ammonsalz** (ein Gehalt der Lösung **von 1—2 %** genügt) fällte und die Säure erst **nach völliger Abkühlung der Flüssigkeit** zusetzte. Aber auch dann gehen noch **bestimmbare** Mengen Metall in Lösung, wie folgende Werte zeigen:

---

[1]) **Dinglers** Polyt. Journal **192**, 131.

[2]) **Vergl. auch** Rose-Finkener, a. a. O., II, 131.

Versuchsreihe I.

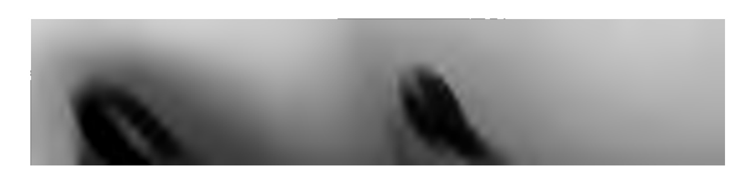
No.	Angewandt:	Vol.	Bei der Fällung vorhanden		Nach der Fällung zugesetzt		Bei Säurezusatz aufgelöst	Entspr. Proz. d. angew. Menge
			NH_4Cl	$(NH_4)_2SO_4$	$^n/_1$ HCl	$^n/_1$ H_2SO_4		
		cc	*g*	*g*	*cc*	*cc*		
1	0,1072 *g* Ni	100	—	4	—	18	0,0044 *g* Ni	4,1
2	0,1133 „ „	100	3	—	18	—	0,0056 „ „	5,0
3	0,1072 „ „	300	—	7	—	18	0,0035 „ „	3,3
4	0,1133 „ „	200	6	—	18	—	0,0049 „ „	4,3
5	0,1092 „ Co	100	—	4	—	18	0,0048 *g* Co	4,4
6	0,1092 „ „	200	—	3	—	18	0,0040 „ „	3,7
7	0,1092 „ „	300	—	6	18	—	0,0041 „ „	3,8

Ausserdem wurde aus den Versuchen erkannt, dass Schwefelkobalt etwas leichter löslich ist als Schwefelnickel, dass die Löslichkeit abhängig ist von der Säure- und Metallkonzentration der Flüssigkeit, und dass Schwefelsäure etwas günstiger wirkt als Salzsäure.

Um das Verhalten des Nickel- und Kobaltsulfürs auch bei so geringer Säurekonzentration zu prüfen, wie sie bei der Trennung dieser Sulfüre von denen des Eisens und Mangans vorhanden ist, wurde nunmehr versucht, bei der Auflösung der letzteren mit einem möglichst geringen Säureüberschuss auszukommen. — In diesen Fällen waren in den Filtraten noch 0 bis 1 *mg* Metall nachzuweisen; Kobalt war häufiger vorhanden, in 11 Fällen 9-mal, Nickel in 10 Fällen 4-mal.

Nach Fresenius (a. a. O.) soll man nun zur möglichst vollständigen Abscheidung der Sulfüre nach der Behandlung mit Säure die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas sättigen. Leitete man dasselbe in Lösungen, welche durch Fällen und Wiederauflösen von Schwefeleisen und -mangan erhalten worden waren, so fiel, wie zu erwarten, nichts aus, auch dann nicht, wenn man nur einen Teil des Sulfürs auflöste, den Rest abfiltrierte und das Filtrat mit dem Gase behandelte. Beim Einleiten des Gases in Lösungen, welche gefälltes Nickel- oder Kobaltsulfür und wenig freie Säure enthielten, war Kobalt in den Filtraten in 15 Fällen 11-mal, Nickel in 20 Fällen 8-mal nachzuweisen. Hiernach ist Schwefelnickel durch Schwefelwasserstoff leichter fällbar als Schwefelkobalt, eine Beobachtung, die mit den Angaben von O. Brunck[1]) über das Verhalten der Metalllösungen gegen Natriumhydrosulfit übereinstimmt; nach diesem

[1]) Liebig's Annalen 336, 293, 295 (1904).



erfolgt, besonders in der Kälte, die Abscheidung des Kobaltsulfides in allen Fällen langsamer (in neutraler, essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung) als die des Schwefelnickels. Es ist dies wiederum ein Beweis dafür, dass Kobalt dem Eisen näher steht als Nickel. — Man kann nach obigen Versuchen sagen, dass das Einleiten von Schwefelwasserstoff nur zur Abscheidung der geringen, von eventuell überschüssig zugesetzter Säure wieder gelösten Sulfürmengen dienen kann; es ist daher unbedingt erforderlich, sämmtliches vorhandene Metall zuerst quantitativ mit Schwefelammonium zu fällen.

b) Bei den nunmehr vorgenommenen Trennungsversuchen war die Arbeitsweise ganz ähnlich wie vorher. Die Lösungen enthielten auf 200 *cc* etwa 0,1 *g* Nickel oder Kobalt, ausserdem noch 1—2 $^0/_0$ Ammonsalz. Die Auflösung der gefällten Sulfüre geschah mittels Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Der Augenblick, wo alles Eisen und Mangansulfür wieder gelöst ist, wird dadurch gekennzeichnet, dass der übrige Niederschlag rasch zu Boden sinkt, die Flüssigkeit farblos wird und nur noch durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt ist. Das abfiltrierte Nickel- und Kobaltsulfür wurde nach dem Trocknen aufgelöst und die vorhandenen Mengen dieser Metalle elektrolytisch bestimmt: desgleichen wurde der Gehalt dieser Niederschläge an Eisen und Mangan ermittelt. Dabei zeigte es sich, dass man mit der theoretisch zur Auflösung des Eisen- und Mangansulfürs erforderlichen Säuremenge nicht auskommt, sondern dass man bei einem Gesamtvolumen von 200 *cc* für 0,1 *g* Eisen etwa 6—7 *cc*, für Mangan 4,5—5 *cc* $^n/_1$-Schwefelsäure zusetzen muss. Diese Mengen ergeben die günstigsten Resultate (s. Tabelle); bei grösserem Säurezusatz ging noch mehr Nickel und Kobalt in Lösung, bei geringerem blieb noch mehr Eisen oder Mangan ungelöst.

Versuchsreihe II.

No.	Angewandt Fe *g*	Mn *g*	Ni *g*	Co *g*	Beim Ni od. Co zurückgeblieben	Entspr. Proz. d. angew. Menge	Gefunden	Entspr. Prozente d. angew. Menge
1	0,1034	—	0,1072	—	0,0063 *g* Fe	6,1	0,0940 *g* Ni	90,9
2	0,2068	—	0,0536	—	0,0051 „ „	2,5	0,0405 „ „	75,6
3	0,1034	—	0,1133	—	0,0073 „ „	7,1	0,0985 „ „	86,9
4	0,1016	—	0,1133	—	0,0101 „ „	9,9	0,0888 „ „	78,4
5	0,1034	—	—	0,1092	0,0087 „ „	8,4	0,0860 „ Co	78,8
6	0,2032	—	—	0,1030	0,0099 „ „	4,9	0,0791 „ „	76,8
7	—	0,1220	0,1072	—	0,0041 „ Mn	3,4	0,1017 „ Ni	94,9
8	—	0,2440	0,1133	—	0,0091 „ „	3,7	0,1093 „ „	96,5
9	—	0,1220	—	0,0515	0,0021 „ „	1,7	0,0458 „ Co	88,0
10	—	0,1220	—	0,1030	0,0031 „ „	2,5	0,0999 „ „	97,0

Die bei der Trennung von Mangan erhaltenen Werte sind etwas besser als die bei der Trennung von Eisen erhaltenen. Gleichwohl müsste auch im ersteren Falle zur quantitativen Trennung das Verfahren sowohl im Niederschlage nach dem Auflösen als im Filtrate wiederholt werden.

II. Trennung der Metallsulfide durch Behandeln mit Ameisensäure.

Es war zu hoffen, dass bei Anwendung einer weniger stark dissoziierten Säure, als es Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure sind, kein Nickel- oder Kobaltsulfür in Lösung ging, auch nicht bei Zusatz einer grösseren, zur möglichst vollständigen Auflösung des Eisen- und Mangansulfürs erforderlichen Säuremenge, so dass die Trennung schon bei einmaliger Ausführung des Verfahrens gelingen könnte. Die Arbeitsweise war die gleiche wie früher, nur wurde Ameisensäure zum Auflösen benutzt.

Aus den Vorversuchen ergab sich zunächst folgendes: 0,1 *g* Mangan erfordert bei 100—200 *cc* Gesamtvolumen 12 *cc* $^{n}/_{1}$-Ameisensäure zur Auflösung; bei Eisen ist unter gleichen Verhältnissen eine höhere Säurekonzentration nötig, für 0,1 *g* bei 100 *cc* Volumen mindestens 50 *cc*, bei 200 *cc* etwa 80 *cc* $^{n}/_{1}$-Ameisensäure. In letzterem Falle wendet man besser konzentriertere Ameisensäure an, um nicht zu verdünnte Lösungen zu bekommen. — Bei Behandlung von Nickel- und Kobaltsulfür enthaltenden Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur mit Ameisensäure wurde keine Auflösung dieser Verbindungen beobachtet, und die Filtrate waren frei von Metall.

Die nunmehr vorgenommenen Trennungsversuche ergaben folgende Resultate:

Versuchsreihe III.

No.	Angewandt				Vol.	Zugesetzt Ameisens.		Gefunden	Entspr. Proz. d. angew. Menge Ni oder Co	Beim Ni oder Co zurückgeblieben	Entspr. Proz. d. angew. Menge Fe oder Mn
	Fe *g*	Mn *g*	Ni *g*	Co *g*	*cc*	*cc*	Gehalt				
1	0,0517	—	0,1072	—	100	7	20 %	0,1034 *g* Ni	96,6	0,0128 *g* Fe	24,8
2	0,0517	—	0,1072	—	200	7	„	0,1030 „ „	96,1	0,0131 „ „	25,3
3	0,1034	—	0,1072	—	150	11	„	0,0995 „ „	92,8	0,0120 „ „	11,6
4	0,1034	—	0,0566	—	100	11	„	0,0485 „ „	85,7	0,0099 „ „	9,6

No.	Angewandt				Vol.	Zugesetzt Ameisens.		Gefunden	Entspr. Proz. d. angew. Menge Ni oder Co	Beim Ni oder Co zurückgeblieben	Entspr. Proz. d. angew. Menge Fe oder Mn
	Fe g	Mn g	Ni g	Co g	cc	cc	Gehalt				
5	0,1034	—	—	0,1030	200	18	20 %	0,0795 „ Co	77,2	0,0100 „ „	9,7
6	—	0,1220	0,1072	—	200	15	n/1	0,1049 „ Ni	97,9	0,0008 „ Mn	0,7
7	—	0,1220	—	0,1030	100	15	„	0,0997 „ Co	96,8	Sp. Mn	—
8	—	0,1220	—	0,1030	200	18	„	0,0988 „ „	95,9	„	—
9	—	0,0610	0,1072	—	400	25	„	0,1050 „ Ni	97,8	„	—
10	0,0517	—	0,1072	—	400	9	45 %	0,1030 „ „	96,1	0,0090 g Fe	17,0
11	0,1551	—	0,0107	—	100	18	20 %	0,0104 „ „	97,2	0,0107 „ „	6,9
12	0,1551	—	0,0321	—	200	20	„	0,0310 „ „	96,6	0,0117 „ „	7,5
13	0,0103	—	—	0,1030	150	1,5	„	0,0991 „ Co	96,2	0,0035 „ „	34,0
14	—	—	0,1072	—	150	1	n/1	0,1049 „ Ni	97,9	Sp. Mn	—

Also auch hier geht immer etwas Nickel und Kobalt mit in Lösung. Versuche, die lösende Wirkung der freien Ameisensäure durch Zusatz von Natriumformiat aufzuheben, waren ohne Erfolg; denn auch im günstigsten Falle ging noch 1 % Nickel in Lösung. Ausserdem bleiben die Sulfürniederschläge immer eisenhaltig, während Mangan gar nicht oder nur in minimaler Menge zurückbleibt, so dass dann bei der elektrolytischen Abscheidung des Nickels oder Kobalts nur wenige Mangansuperoxydhydratflocken ausfallen. In allen Fällen musste bei Anwesenheit von Eisen die Säurekonzentration bedeutend grösser sein als bei der von Mangan, weshalb im letzteren Falle auch die mit aufgelösten Mengen Nickel und Kobalt bedeutend geringer sind.

Zusammenfassung und Schluss.

Bei der Trennung des Nickels und Kobalts von Eisen und Mangan durch Behandeln der gefällten Sulfüre mit verdünnter Säure wendet man statt der früher empfohlenen Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure besser Ameisensäure an. Aber auch dann werden die Resultate trotz Beobachtung der verschiedensten Vorsichtsmafsregeln nicht so weit gebessert, dass man bei einmaliger Ausführung der Methode eine exakte Trennung erzielt. Bei Gegenwart von Eisen ist dieselbe daher nicht zu empfehlen, da man sie sonst zu oft, mindestens zweimal, wiederholen müsste, und zwar, bei einigermafsen grösseren Metallmengen, sowohl im Niederschlag als im Filtrat.

Daher ist dieses Verfahren auch nicht in dem eingangs erwähnten praktischen Falle der Untersuchung neukaledonischer Erze auf ihren Kobalt-Nickel-Gehalt verwendbar. Mann trennt dort vielmehr zuerst das Eisen von Mangan, Nickel, Kobalt nach dem Azetat-, Formiat- oder einem ähnlichen Verfahren und dann erst die letzteren drei Metalle.

Zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt genügt eine einmalige Wiederholung des Verfahrens, und zwar im Filtrat, da der Sulfürniederschlag nur Spuren Mangan zurückhält. Die Arbeitsweise ist dann folgende: Man fällt die erhitzte, auf 200 *cc* etwa 0,1 *g* Nickel oder Kobalt und 2 Prozent Ammoniumchlorid oder -sulfat enthaltende Lösung mit Schwefelammonium in möglichst geringem Überschuss, lässt den Niederschlag absitzen und die Flüssigkeit sich abkühlen. Nun prüft man durch Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium, ob die Fällung vollständig war, und setzt stark verdünnte, etwa $^n/_1$-Ameisensäure zu, bis das Schwefelmangan aufgelöst ist, der übrige Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit nur noch durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt erscheint. Der angewandte Säureüberschuss soll so gross sein, dass eine Lösung mit etwa 0,5—1,5 Prozent freier Säure entsteht. Nun wird in der Kälte unter häufigem Umrühren mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann sofort filtriert und der Niederschlag mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Das Filtrat wird, eventuell nach teilweiser Konzentration, in gleicher Weise behandelt zur Abscheidung der geringen mit in Lösung gegangenen Mengen Nickel und Kobalt.

Hatte man das Eisen vorher nach dem Formiatverfahren abgeschieden, so wird man zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt die eben beschriebene Methode anwenden, während bei vorhergehendem Azetatverfahren die Fällung des Nickels und Kobalts mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung vorzuziehen ist; denn bezüglich ihrer Genauigkeit sind beide Methoden einander ebenbürtig.

Freiberg, Januar 1906.

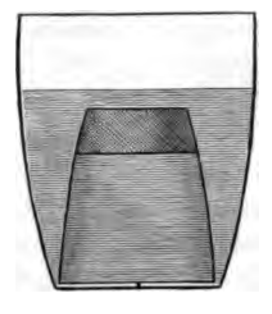
Zur Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen.

Von

Hugo Schiff.

Vor 28 Jahren habe ich in den Annalen der Chemie, Band 195, Seite 293 [1]) zu diesem Zwecke eine Modifikation eines ursprünglich von Piria herrührenden Verfahrens beschrieben, wonach die organische Substanz in einem in einen grösseren Platintiegel umgekehrt eingesetzten kleineren Tiegel durch Erhitzen mit Alkali zersetzt wird. Wie ich aus einem Referat im Chemischen Zentralblatt, Jahrgang 1905, Band II, Seite 1381 ersehe, ist die Methode nicht so allgemein bekannt, als sie es ihrer Genauigkeit und Einfachheit der Ausführung nach zu sein verdient. Ich erlaube mir deshalb nochmals kurz auf dieselbe zurückzukommen, zumal die von S. Sadtler (a. a. O.) jetzt vorgeschlagene Ausführungsweise, nach meinen langjährigen Erfahrungen, zu kompliziert erscheint. Es bedarf weder eines besonders geformten noch eines mit Ansätzen versehenen Tiegels; wohl aber wende ich seit vielen Jahren weit kleinere Tiegel an, als ich 1878 angegeben habe. Der grössere Tiegel ist 36 *mm* hoch und oben 30 *mm* weit, der kleinere bei 23 *mm* Höhe oben 19 *mm* weit. Als Zersetzungsmasse dient in allen Fällen nur noch entwässertes, reines Natriumkarbonat, ohne Zusatz von Kalk, da bei mäfsiger Erhitzung die früher befürchtete Bildung von Cyanalkali ausgeschlossen ist. Wird nach dem Einsatz des kleineren Tiegels (siehe Figur 25) der ringförmige Raum mit Karbonat gefüllt, bis ersterer damit überdeckt ist, dann verbraucht man etwa 12 *g*. Je nach der in der Substanz enthaltenen Menge Halogen wendet man 0,050 bis 0,200 *g* zur Analyse an.

Fig. 25.

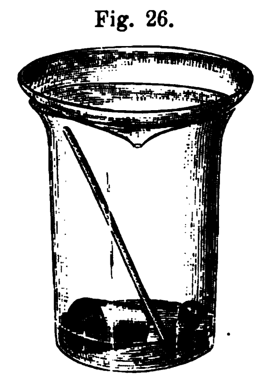


Man erhitzt bei aufgelegtem Deckel mit ganz kleiner Flamme, so dass der untere Anteil des Karbonats eben schwach zu glühen anfängt,

1) Vergl. auch diese Zeitschrift **18**, 480.

wenn in der Mitte die Substanz sich zu zersetzen beginnt. Bei allmählich grösserer Flamme erhitzt man in 20 bis 30 Minuten bis zu schwachem Glühen und Sintern der Masse, nicht bis zum Schmelzen. Das rasch abgekühlte Tiegelpaar wird in ein geräumiges Becherglas gebracht, dessen Boden etwa $1^1/_2$ *cm* hoch mit Wasser bedeckt ist (Figur 26). Das Becherglas ist mit einem Uhrglas bedeckt, das in der Mitte durchbohrt, besser in eine Spitze ausgezogen ist, durch welche man Salpetersäure zutropfen lässt, so dass die Lösung in geschlossenem Raum erfolgt und etwaiges Verspritzen vermieden wird.

Fig. 26.



Nach Zusatz eines nicht zu grossen Überschusses von $^n/_{10}$-Silberlösung werden Lösung und Waschwasser durch ein trockenes, chlorfreies Filter in ein Messkölbchen bis zu 200 *cc* filtriert. Zur Handhabung der Tiegel dient ein hackenförmig gebogener Glasstab. Nachdem die Lösung in üblicher Weise gut durchgemischt ist, dienen je 50 *cc*, um den Silberüberschuss durch Rhodan nach Volhard zurück zu titrieren. Bei Jodbestimmungen muss die Silberlösung zugesetzt werden, ehe man die Salpetersäure zutropfen lässt. Sehr flüchtige Verbindungen oder solche, welche bei der Zersetzung schwer zersetzbare, leicht flüchtige Halogenverbindungen entstehen lassen, können selbstverständlich nach dieser Methode nicht analysiert werden. Beleganalysen, sowie Angaben über Analyse flüssiger Verbindungen, findet man in der anfangs zitierten älteren Mitteilung.

Florenz, Januar 1906.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelsäure, namentlich in Wassern.

Von

G. Bruhns, Charlottenburg.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Wassern gehört noch immer zu den umständlicheren analytischen Operationen, und sie wird wohl auch aus diesem Grunde in manchen Fällen unterlassen, wo eine Kenntnis des Schwefelsäuregehaltes immerhin von Vorteil wäre.

Es ist daher mein Bestreben gewesen, eine schnelle und bequem ausführbare Methode ausfindig zu machen, welche zugleich recht genaue Resultate liefert. Diese glaube ich nach manchen vergeblichen Bemühungen in der nachfolgend beschriebenen Methode unter Anwendung von Baryumchromat gefunden zu haben, welche ich zur Nachprüfung empfehle.

Einleitend möchte ich über die bisher bekannten Bestimmungsmethoden noch einige Bemerkungen machen.

Die gewichtsanalytische Methode ist ohne Zweifel die genaueste, weil sie durch die Arbeit in saurer Lösung etwaige Störungen durch andere Säuren, deren Baryumsalze in neutraler Flüssigkeit unlöslich sind, ausschliesst. Hinderlich bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ist jedoch die Eigenschaft des Baryumsulfates, andere Salze mit niederzureissen, und es bedarf in der Tat nach meinen vielfältigen Erfahrungen einer äusserst peinlichen Befolgung der für die richtige Fällung bestehenden, allgemein bekannten Vorschriften, wenn das Baryumsulfat frei von Beimengungen erhalten werden soll. In so fern ist eine wirklich genaue, gewichtsanalytische Schwefelsäurebestimmung im Wasser nicht so leicht auszuführen, namentlich nicht von weniger geübten Händen, als im allgemeinen wohl angenommen werden mag.

Da es ganze Kategorieen von Fällen gibt, in welchen eine wirklich zutreffende, gewichtsanalytische Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelsäure überhaupt nicht oder nur unter zeitraubenden und schwierigen Umständlichkeiten möglich ist (z. B. die Bestimmung in Zuckerlösungen oder in der Knochenkohle), so bin ich bei der Ausführung zahlreicher derartiger Untersuchungen im Jahre 1897 genötigt gewesen, auf eine Methode zurückzugreifen, welche beruht auf der Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum in salzsaurer Lösung, Filtration (gegebenenfalls unter Zusatz von schwer löslichem Tonerdehydrat) und Ermittelung des Endpunktes der Fällung durch Prüfung des Filtrates mit konzentrierter

Kalialaunlösung und mit konzentrierter Baryumnitratlösung. Diese Methode habe ich, nachdem sie sich namentlich für die fortlaufende Betriebskontrolle, sowie für den Rohzuckereinkauf in Zuckerraffinerieen, als zweckmäfsig und nützlich erwiesen hatte, im Zentralblatt für die Zuckerindustrie 1899, No. 29 beschrieben.

Auch bei Wasseruntersuchungen ist die Methode, wie sich von selbst versteht, anwendbar, jedoch nur, wenn das Wasser nicht allzu geringe Mengen von Schwefelsäure enthält, da die vollständige Ausfällung des Baryumsulfates sonst eine zu lange Zeit in Anspruch nimmt, und bei verfrühter Prüfung der Filtrate leicht eine Täuschung, zum mindesten aber eine Unsicherheit über den Endpunkt der Ausfällung entsteht, weil häufig eine ganze Anzahl verschieden zusammengesetzter Filtrate beide Überschussreaktionen liefert, also sowohl Baryum als Schwefelsäure enthält, was sich eben durch die langsame Ausscheidung sehr kleiner Mengen von Baryumsulfat erklärt. Bei grösserem Schwefelsäuregehalt dagegen bildet sich schnell ein genügender Niederschlag, welcher die weitere Kristallisation anregend beeinflusst und somit die baldige und vollständige Ausscheidung des Baryumsulfates bewirkt.

Die langsame Ausscheidung bei sehr geringen Mengen bildet übrigens auch bei der gewichtsanalytischen Methode ein recht unangenehmes Hindernis, um so mehr, da sie durch Erwärmen und Ansäuern noch verstärkt wird, so dass man entweder die Fällungszeit sehr lange ausdehnen muss oder (was aus Ungeduld häufig geschehen mag!) gleich zu Anfang eine überschüssige Menge von Chlorbaryum zusetzt, wodurch dann die oben erwähnte, fehlerhafte Fällung entsteht.

Ferner sind seit langer Zeit zwei mafsanalytische Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser bekannt, diejenige von Wildenstein, zuerst beschrieben in dieser Zeitschrift Band 1, Seite 323, und die von Boutron und Boudet, über welche Trommsdorf in dieser Zeitschrift Band 8, Seite 340 referierte. Beide Methoden erfreuen sich nicht grosser Beliebtheit, und zwar deswegen (wie in dem Werk von Kubel-Tiemann, Seite 222, meines Erachtens zutreffend angeführt wird) weil vor der mafsanalytischen Bestimmung die Bikarbonate des Kalziums und Magnesiums aus dem Wasser durch ein lästiges, längeres Kochen entfernt werden müssen.

Die Boutron'sche Methode liefert bei geringem Schwefelsäuregehalte obendrein viel zu niedrige Zahlen, sie teilt ferner ohne Zweifel die bekannten Unregelmäfsigkeiten der Härtebestimmungsmethoden

mittels Seifenlösungen und kann daher nur für ungefähre Ermittelungen in Betracht kommen; für solche mag sie verhältnismäfsig bequem sein. Da es sich für mich um eine zuverlässige und genaue Methode handelte, so schied ich sie von vornherein aus und befasste mich nur mit der Prüfung der Wildenstein'schen Methode.

Bei dieser kann nun zunächst der Übelstand, das Wasser vorher zur Zersetzung der Bikarbonate längere Zeit kochen zu müssen, durch genaue Neutralisation mit einer starken Säure umgangen werden. Man braucht hierbei anscheinend nicht den von Kubel-Tiemann (a. a. O., Seite 223) vorgeschriebenen umständlichen Weg zu beschreiten, sondern kann die Neutralisation in Gegenwart von Methylorange mit Salzsäure oder Salpetersäure vornehmen, und wenn man sich hierzu titrierter Säure [1]) bedient, so hat dieses Verfahren zugleich den Vorteil, dass man nebenbei die »Alkalität« des Wassers erfährt, nämlich seine Neutralisationskraft gegenüber starken Säuren, eine analytische Zahl, die,

[1]) Auch mit Oxalsäure, die wegen der Herstellung genauer titrierter Lösungen durch einfache Abwägung grossen Vorteil gewährt. lässt sich in Gegenwart von Methylorange scharf titrieren, wenn man einen kleinen Kunstgriff anwendet. den ich bei dieser Gelegenheit anführen möchte, weil er noch nicht allgemein bekannt zu sein scheint. Die Oxalsäure gibt mit Methylorange in Gegenwart von Alkali keinen scharfen Farbenumschlag, weil sie bekanntlich mit den Alkalien ausser den neutralen Salzen auch saure Salze bildet, die den Farbstoff nur schwach röten. Dieser Übelstand hört sofort auf, wenn die Oxalsäure gezwungen ist, sich mit einer Base zu verbinden. mit welcher sie kein saures Salz zu bilden vermag. So kann man z. B. alkalifreies Kalkwasser oder Barytlösung vollkommen scharf mit Oxalsäure und Methylorange titrieren. Bei Gegenwart von Alkalien gelingt dies nun ebenfalls, wenn durch einen Zusatz völlig neutraler Chlorkalziumlösung die hinzufliessende Oxalsäure sofort zur Bildung von Kalziumoxalat verbraucht wird. So lange Chlorkalzium im Überschusse vorhanden ist, wird an Stelle der Oxalsäure die gleichwertige Menge Salzsäure frei, welche natürlich die genaueste Erkennung der Endreaktion ermöglicht. Auch Boraxlösung (die mit Methylorange als Indikator eine noch schärfere Endreaktion als Natriumkarbonat liefert, weil die hierbei frei werdende Menge Borsäure absolut keinen, Kohlensäure aber immerhin einen kleinen, in verdünnteren Lösungen deutlich erkennbaren Einfluss auf den Farbstoff ausübt) kann unter Zusatz von Chlorkalzium mit Oxalsäure und Methylorange scharf titriert werden, hierbei muss jedoch die Chlorkalziumlösung erst zugesetzt werden, nachdem nahezu die ganze erforderliche Oxalsäuremenge schon zu der Boraxlösung hinzugeflossen ist, damit die Ausscheidung von borsaurem Kalk vermieden wird, welcher von Oxalsäure nur langsam wieder vollständig zersetzt wird, oder man muss mit der Boraxlösung in die mit überschüssigem Chlorkalzium versetzte Oxalsäurelösung hinein titrieren.

bisher von der Wissenschaft unberücksichtigt gelassen, in der Praxis häufig eine grosse Bedeutung gewinnt. Die bei der Neutralisation frei werdende Kohlensäure übt eine Wirkung auf die überschüssige Chromatlösung (welche sie durch Bildung von Bichromat dunkler zu färben vermag) nicht mehr aus, wenn sie durch Kochen vollständig vertrieben wird, und dies geschieht nach dem Zusatz der Clorbaryumlösung ohnehin.

Die kolorimetrische Bestimmung des Überschusses von Kaliumchromat leidet aber an verschiedenen Übelständen. Da stark verdünnte Chromatlösungen bei Lampenlicht fast ungefärbt erscheinen und feine Unterschiede in der Färbung ganz verschwinden, so ist man, falls bei künstlicher Beleuchtung gearbeitet werden muss, zur Anwendung eines besonderen Hilfsmittels gezwungen, um die kolorimetrische Probe überhaupt durchführen zu können. Ich wandelte zu diesem Zwecke die Chromatfärbung durch Zusatz von Jodkalium und Salzsäure in eine Jodfärbung um, welche weit intensiver und kräftiger abgestuft ist.

Bei der Jodfärbung treten aber wieder neue Unannehmlichkeiten auf. Die volle Färbung entwickelt sich erst im Laufe einer halben Stunde, und die Herstellung der Vergleichsflüssigkeit dauert somit sehr lange, wenn man diese ebenfalls aus Chromatlösung mit Jodkalium und Salzsäure erzeugen will, da man nach Zusatz jedes Tropfens mindestens eine Viertelstunde warten muss. Daher tut man besser, die Vergleichsflüssigkeit durch Einwirkung titrierter Permanganatlösung auf Jodkalium und Salzsäure herzustellen, wobei die Reaktion schnell verläuft, oder durch Zusatz titrierter Jodlösung zu destilliertem Wasser, bis der richtige Farbenton erreicht ist.

Schliesslich bleibt noch der Ausweg übrig, das überschüssige Kaliumchromat überhaupt nicht kolorimetrisch zu bestimmen, sondern nach der Zersetzung mit Jodkalium und Salzsäure die entsprechende Jodmenge mit Natriumthiosulfat zu titrieren. Hierbei geniesst man den Vorteil, dass man bezüglich des Überschusses von Chromat nicht so ängstlich zu arbeiten braucht, wie bei der ursprünglichen Wildensteinschen Methode (was nämlich ebenso, wie oben bemerkt, bei künstlicher Beleuchtung grosse Schwierigkeiten bietet), denn ein grösserer Überschuss ist dann eben so leicht zurückzutitrieren, wie ein geringerer. Auch bei schwachem Farbensinn des Analytikers oder bei gefärbtem Wasser bietet dieser Ausweg viel grössere Sicherheit.

In solcher Abänderung habe ich die W i l d e n s t e i n'sche Methode längere Zeit für Wasseruntersuchungen benutzt, wiewohl die Anwendung von Thiosulfatlösung und namentlich deren Unbeständigkeit bei längerer Aufbewahrung eine neue Umständlichkeit hinzubringt.

Ich konnte jedoch ein Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der Methode nicht unterdrücken, wenn man sie genau so ausführt, wie in dem Werke von T i e m a n n - G ä r t n e r (5. Aufl., Seite 219) vorgeschrieben wird. Dieser Punkt betrifft den sofortigen Zusatz eines Überschusses von Chlorbaryum, weil hierdurch, gleichwie bei nicht genügend sorgfältiger gewichtsanalytischer Bestimmung, die Mitfällung von Chlorbaryum veranlasst wird, und zwar hier in um so stärkerem Grade, als die Fällung in neutraler Lösung geschieht.

Diese Ausführungsart kann nach allen anderweitigen Erfahrungen nicht richtig sein, und besonders angestellte Versuche zeigten denn auch, dass die erhaltenen Zahlen zu hoch ausfallen. Es mag aber zur Rechtfertigung W i l d e n s t e i n's hier angeführt werden, dass die jetzt übliche Ausführung nicht seinen ursprünglichen Angaben (l. c.) entspricht. Er wollte eine Methode für technische Zwecke geben, welche gestattet, den Schwefelsäuregehalt von Sulfaten und dergleichen schnell zu bestimmen, wenn auch nur annähernd, und seine Belegzahlen bieten dementsprechend auch nur ein bescheidenes Mafs von erreichter Genauigkeit, obwohl er den oben gerügten Fehler vermeidet und die Chlorbaryumlösung allmählich hinzufügt, bis ein möglichst gering zu haltender Überschuss vorhanden ist. Wer diese Methode in mangelhafter Form auf die Wasseranalyse übertragen hat, konnte ich bisher nicht ermitteln. Jedenfalls steht fest, dass man gezwungen ist, um richtige Resultate zu erhalten, die Chlorbaryumlösung allmählich zu dem Wasser fliessen zu lassen und namentlich nach der ersten Zugabe so lange zu warten, bis eine Trübung von Baryumsulfat sich gebildet hat. Da dies bei geringen Mengen sehr lange dauert, so entsteht ein erheblicher Zeitverlust; auch kann man nicht leicht erkennen, wann die Fällung beendigt ist.

Führt man die W i l d e n s t e i n'sche Methode auf diese Weise aus, so gibt sie allerdings richtige Resultate, aber die Arbeit ist dadurch zu einer zeitraubenden und komplizierten geworden. Bei ganz geringen Mengen von Schwefelsäure (weniger als 2 bis 3 Teile in 100 000 Teilen) wird ausserdem mit Recht (siehe T i e m a n n - G ä r t n e r, S. 220) die vorherige Eindampfung auf die Hälfte bis ein Drittel des ursprünglichen Volumens empfohlen.

Nach allem vorstehenden erschien es wohl gerechtfertigt, sich nach einer einfacheren Methode, insbesondere für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Schwefelsäure umzusehen, die scharfe und zuverlässige Zahlen zu liefern im stande ist.

Da die Jodtitrierung bei der oben angegebenen Abänderung der Wildenstein'schen Methode sich als eine sehr zweckmäfsige Form für die Bestimmung geringer Mengen von Chromsäure erwiesen hatte, so war es mein Bestreben, aus dieser indirekten Titrierung eine direkte zu machen, indem ich die im Wasser enthaltene Schwefelsäure durch Umsetzung mit Baryumchromat in eine gleichwertige Menge Chromsäure umzuwandeln suchte. Die Hoffnung, dass der chromsaure Baryt sich mit schwefelsauren Salzen in stark verdünnten Lösungen zu Baryumsulfat und gelösten Chromaten umsetzen würde, schlug jedoch gänzlich fehl; es tritt selbst bei längerer Digestion in der Kälte keine gelbe Färbung der durch Bikarbonate alkalischen Wasser ein.

Beim Kochen ändert sich die Sachlage, und zwar wohl nicht durch die blosse Temperaturerhöhung, denn das Baryumchromat ist in heissem Wasser kaum löslicher als in kaltem, sondern durch den Einfluss der aus der Zersetzung der Bikarbonate frei werdenden Kohlensäure. Die Lösung färbt sich gelb und bleibt es auch beim Erkalten, und in der Tat können sehr kleine Mengen von Schwefelsäure auf diese Weise bequem als Baryumsulfat gefällt und durch Jodtitrierung der gleichwertigen, in Lösung gegangenen Chromsäure bestimmt werden. Die Resultate sind bei Anbringung einer geringen Korrektur für die Löslichkeit des Baryumchromates durchaus scharf und richtig. Zuweilen treten jedoch bei dieser Art der Fällung Unregelmäfsigkeiten auf, deren Ursache ich noch nicht ermitteln konnte, vielleicht liegt sie darin, dass bei vollständiger Austreibung der halbgebundenen Kohlensäure die Reaktion mangels eines genügend lösenden Mittels für das Baryumchromat zum Stillstande kommt, denn die Löslichkeit desselben in reinem Wasser ist zu gering, um für die schnelle Beendigung des Prozesses auszureichen. Die Umwandlung des Chromates in Sulfat geht in den gedachten Fällen nur ungefähr zur Hälfte vor sich; dieselbe Erscheinung zeigt sich fast regelmäfsig, wenn man stärker schwefelsäurehaltige Wasser mit Baryumchromat kocht. Da auch die vorherige Neutralisation des Wassers mit einer Säure hierin keinen Wandel schafft, so habe ich schliesslich, nach vielen Versuchen diese Methode wieder aufgegeben und kann deren Anwendung auch nicht bei sehr kleinen Mengen Schwefelsäure befürworten.

Die Rolle, welche nach meiner obigen Auffassung bei dem Kochen mit Baryumchromat die Kohlensäure der Bikarbonate des Wassers spielt, indem sie zuerst lösend auf das Baryumchromat einwirkt und dadurch die Umsetzung mit den Sulfaten ermöglicht, dann aber durch das fortgesetzte Kochen ausgetrieben wird, wodurch nach Beendigung des Kochens neben dem entstandenen Alkalichromat nicht mehr Baryumchromat in der Flüssigkeit verbleibt, als dessen Löslichkeit in reinem Wasser entspricht, führte mich auf den Gedanken, das Baryumchromat durch eine andere Säure in Lösung zu bringen und es nach vollendeter Umsetzung mit den Sulfaten des Wassers durch Neutralisation der Säure wieder zu fällen.

Dies wurde zuerst mit Essigsäure versucht und gelang vollständig der Erwartung entsprechend. Bei grösseren Mengen von Schwefelsäure muss aber die Flüssigkeit mit dem Baryumchromat und der Essigsäure erhitzt werden, weil sonst die lösende Wirkung der Essigsäure nicht ausreicht. Hierbei liegt nun die Gefahr nahe, dass durch etwaige organische Verunreinigungen des Wassers die Chromsäure reduziert wird, so dass nach der Neutralisation nicht mehr die der Schwefelsäure gleichwertige Menge Chromsäure vorhanden ist, und somit zu wenig Schwefelsäure gefunden wird. Dies trat auch schon bei reineren Wassern in geringem Grade ein, wenn das Kochen übermäfsig lange fortgesetzt wurde, und konnte, da reine Essigsäure auf Chromsäure nicht reduzierend einwirkt, nur den organischen Substanzen des Wassers zugeschrieben werden. Die Umwandlung muss sich also bei gewöhnlicher oder nicht zu stark erhöhter Temperatur vollziehen, und zu diesem Zwecke kann das Baryumchromat nur mit Hilfe einer starken Säure in Lösung gebracht werden. Als solche kommt wegen der nachfolgenden Jodtitrierung die Salpetersäure nicht in Frage, und es bleibt also nur die Salzsäure übrig.

Zu voller Zufriedenheit fallen die Resultate mit dieser Säure aus, wenn auf folgende Art verfahren wird:

150 *cc* Wasser werden in einem 200 *cc*-Kölbchen mit 5 *cc* einer Aufschlämmung von reinem Baryumchromat versetzt. Dann fügt man 1 *cc* konzentrierte Salzsäure (300 *cc* rauchende Salzsäure und 200 *cc* Wasser) hinzu, schwenkt die Mischung um und lässt sie unter wiederholtem Schütteln stehen. Nach einiger Zeit (die merkwürdigerweise bei ganz gleichen Mischungen ziemlich stark wechselt) färbt sich das Gemisch durch Auflösung des Baryumchromates in der Säure tief gelb, und von diesem Zeitpunkt an wartet man noch eine halbe Stunde,

wonach man verdünntes Ammoniak langsam und unter fortwährendem Schütteln bis zur schwachen Übersättigung zugibt. Man kann bei kleineren Mengen Schwefelsäure den Neutralitätspunkt leicht an der eintretenden blassgelben Färbung des Gemisches erkennen, ist dagegen viel lösliches Chromat durch grössere Mengen Schwefelsäure entstanden, so wird dies etwas schwieriger, und man fügt dann besser mit einer Teilpipette so viel Ammoniak hinzu, wie man vorher als gleichwertig mit 1 *cc* der verwendeten Salzäure ermittelt hat, sowie noch 1 bis 2 Zehntelkubikzentimeter Überschuss. Darauf wird mit destilliertem Wasser zu 200 *cc* aufgefüllt, gemischt und durch ein trockenes Filter abgegossen.

Das Baryumchromat entfaltet hierbei recht vorteilhafte Eigenschaften. Es scheidet sich sofort vollständig ab, somit treten im Filtrate keine Nachtrübungen auf, es läuft nicht leicht durch ein mittleres Filterpapier hindurch, und es verhindert auch das gefällte Baryumsulfat, dies zu tun.

Von dem klaren Filtrate werden 100 *cc* in einem Erlenmeyer-Kolben, noch besser in einer kleinen farblosen Flasche mit Glasstöpsel (um die Verdunstung von Jod vollständig zu verhüten) mit einigen Körnchen Jodkalium und 5 *cc* der obigen Salzsäure eine halbe Stunde stehen gelassen und dann mit Natriumthiosulfat und Stärke titriert. Verwendet man die auch zur Sauerstoffbestimmung nach Winkler empfehlenswerte $^1/_{20}$ n-Thiosulfatlösung (zirka 12,6 *g* des Salzes in 1000 *cc*), welche jedoch für die vorliegende Methode nur den Wirkungswert einer $^1/_{30}$ n-Lösung besitzt, so ergibt die Multiplikation der Kubikzentimeter verbrauchter Lösung mit 1,78 die in 100 *cc* Wasser enthaltenen Milligramme Schwefelsäure.

Da die Thiosulfatlösung nicht titerfest ist, so muss sie etwa alle 14 Tage von neuem mit einer bekannten Menge Jod verglichen werden, die man sich am einfachsten ebenfalls in der kleinen Stöpselflasche aus 10 *cc* $^1/_{10}$n-Kaliumbichromatlösung (4,908 *g* $K_2Cr_2O_7$ in 1000 *cc*) oder 10 *cc* $^1/_{10}$n-Kaliumpermanganatlösung (mittels $^1/_{10}$n-Oxalsäure eingestellt) mit zirka 0,5 *g* Jodkalium, 5 *cc* obiger Salzsäure und zirka 100 *cc* Wasser bereitet. Wird das durch die angeführten Mengen dieser Lösungen in Freiheit gesetzte Jod nicht von genau 20 *cc* der Thiosulfatlösung wieder gebunden, so muss eine entsprechende Korrektur der bei der Analyse verbrauchten Menge in Rechnung gestellt werden. Die Thiosulfatlösung ist in einer braunen Flasche oder im Dunkeln aufzubewahren, ausserdem ist gute Verstöpselung zu empfehlen, denn es konnte beobachtet

werden, dass eine solche Lösung zwei Jahre hindurch keine weitere Veränderung erfuhr, als sie gut von Licht und Luft abgeschlossen war.

Das Baryumchromat stellt man am besten selbst her, da das käufliche Produkt anscheinend ausnahmslos verunreinigt ist. Das Salz besitzt nämlich, ebenso wie das Baryumsulfat, die Eigenschaft, andere Salze bei der Fällung mit sich niederzureissen, und zwar ebensowohl Baryumchlorid, als Kaliumchromat, je nachdem bei der Fällung ein Überschuss des einen oder des andern zugegen war. Ein für die Schwefelsäurebestimmung geeignetes Baryumchromat erhält man daher nur bei der Vermischung genau gleichwertiger Mengen von Chromat und Baryumchlorid.

Die Darstellung auf diesem Wege wird dadurch sehr erleichtert, dass Kaliumbichromat und Baryumchlorid in chemisch reinem Zustande leicht käuflich sind. Das Bichromat muss allerdings noch in Kaliumchromat umgewandelt werden, aber auch dies ist mittels Kaliumbikarbonats, welches man chemisch rein kristallisiert erhält, leicht und genau auszuführen.

Man verfährt daher passend derart, dass man 29,45 *g* Kaliumbichromat zusammen mit 20,00 *g* Kaliumbikarbonat in etwa 750 *cc* Wasser löst und zum Sieden erhitzt, bis die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, und nach dem Erkalten dieser Flüssigkeit eine Lösung von 48,86 *g* kristallisiertem Baryumchlorid in etwa 250 *cc* Wasser möglichst schnell und gleichmäfsig damit vermischt. Die angegebenen Salzmengen sind genau abzuwägen, bei der Vermischung dürfen Reste der einen oder anderen Flüssigkeit nicht verbleiben, und die Gefässe sind daher durch mehrfaches Hin- und Hergiessen der Mischung gut auszuspülen. Bei richtiger Ausführung ist die Flüssigkeit nach Senkung des blassgelben Niederschlages völlig farblos und enthält nur Spuren von Baryum und Chromsäure. Da das in Lösung verbliebene Chlorkalium, welches durch die Wechselzersetzung entsteht, ohne Einfluss auf die Schwefelsäurebestimmung ist, so kann dessen Auswaschung aus dem Niederschlage unterbleiben. Man lässt das Baryumchromat sich absetzen, giesst die Lösung möglichst vollständig ab und fügt dann Wasser hinzu, bis die Aufschwemmung 500 *cc* beträgt. Das gefällte Baryumchromat wiegt 50,70 *g*, somit enthalten die für jede Analyse verwendeten 5 *cc* des Breies 0,507 *g* Baryumchromat, dessen Rauminhalt bei einem spezifischen Gewichte von ungefähr 5 nur 0,1 *cc* beträgt. Man ersieht hieraus, dass die Korrektur für das Volumen des Niederschlages bei

einem Gesamtvolumen von 200 cc, zu welchem das zu untersuchende Wasser aufgefüllt wird, nur $^1/_{200}$ betragen würde, mithin vernachlässigt werden kann.

Etwa 0,5 *g* Baryumchromat entsprechen ungefähr 1[illegible]0 *mg* SO_3. Man wird also in den Fällen, wo die vorliegende analytische Methode mit Vorteil anzuwenden ist, stets mit 5 *cc* des Breies auskommen.

Da das Baryumchromat in neutralen oder schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten nicht völlig unlöslich ist, so empfiehlt es sich, hierfür eine kleine, allerdings nur bei sehr genauen Arbeiten in Betracht kommende Korrektur am Resultate anzubringen, und zwar in Gestalt eines Abzuges von 0,15 *cc* $^1/_{30}$n-Thiosulfatlösung für 100 *cc* titriertes Filtrat.

Ein Beispiel möge nun die ganze Berechnung verdeutlichen: es seien 150 *cc* Wasser mit 5 *cc* Baryumchromatbrei und 1 *cc* Salzsäure sowie dem entsprechenden Ammoniak schliesslich zu 200 *cc* aufgefüllt worden, und 100 *cc* des Filtrates benötigten 6,46 *cc* einer Thiosulfatlösung, von welcher 20,76 *cc* das von 10,00 *cc* $^1/_{10}$n-Permanganatlösung frei gemachte Jod zu binden vermochten. Der Divisor für die Umrechnung der Thiosulfatlösung auf $^1/_{20}$ (richtiger $^1/_{30}$)n-Lösung ist demnach 1,038; obige 6,46 *cc* entsprechen also 6,23 *cc* $^1/_{30}$n-Lösung. Hiervon 0,15 *cc* für die Löslichkeit des Baryumchromates abgezogen, ergibt 6,08 *cc*, und diese entsprechen, wie oben erwähnt, 6,08 $\times$ 1,78 = 10,82 *mg* SO_3 in 100 *cc* des analysierten Wassers.

Die in Betracht kommenden Formeln und Ableitungen kann ich übergehen, da sie nichts Neues bieten. Auch die Belegzahlen will ich fortlassen und nur bemerken, dass die zu erreichende Genauigkeit bei der grossen Schärfe der Jodtitrierung eine ausserordentliche ist, da der Umsetzungsvorgang sich mit der grössten Gleichmäfsigkeit und Sicherheit vollzieht.

Unerlässliche Bedingungen zur Erreichung dieser Genauigkeit sind, abgesehen von genauen Mafsgefässen, folgende:

1. Die Verwendung von reinem Baryumchromat, welches a) mit destilliertem Wasser allein gekocht und b) mit destilliertem Wasser und 1 *cc* Salzsäure sowie Ammoniak wie bei der Analyse behandelt, Filtrate liefert, von welchen 100 *cc* nur 0,15 *cc* Thiosulfatlösung verbrauchen.

2. Stehenlassen des Analysengemisches unter öfterem Umschütteln, wenigstens eine halbe Stunde lang, auch bei geringen Mengen Schwefelsäure, bei grösseren entsprechend länger. Ist viel Schwefelsäure zugegen,

wovon man sich durch eine qualitative Vorprobe der gewöhnlichen Art überzeugt, so kann wegen der grossen Schärfe des Resultates unbedenklich eine mehrfache Verdünnung des zu prüfenden Wassers vorgenommen werden, um schneller arbeiten zu können.

3. Stehenlassen des mit nicht zu wenig Jodkalium und Salzsäure versetzten Filtrates eine halbe Stunde lang, bevor die Titration vorgenommen wird. Chromsäure setzt bekanntlich nicht sofort, wie Permanganat, sondern nur langsam aus Jodkalium die voll entsprechende Menge Jod in Freiheit, besonders bei starker Verdünnung. Da Thiosulfat auch direkt durch Chromsäure verändert wird, aber in anderer Weise als durch Jod, so darf in der Flüssigkeit Chromsäure nicht mehr vorhanden sein, wenn die Titration beginnt. — Sollte man übertitriert haben, so ist es nicht zulässig, durch Hinzufügen von weiteren Mengen Filtrat, oder von Kaliumbichromat oder Permanganat abermals Jod auszuscheiden oder auch nur zurückzutitrieren, da Chromsäure und Übermangansäure auch auf die nunmehr in der Flüssigkeit enthaltene Tetrathionsäure einwirken. Man kann nur Jod-Jodkaliumlösung oder eine andere wie oben angegeben hergestellte Jodlösung hierzu verwenden. Eine Einwirkung der Salzsäure auf das Thiosulfat ist dagegen nicht zu befürchten, wenn man dafür sorgt, dass die Gefässwandungen durch gutes Abspritzen von etwaigen Resten konzentrierter Salzsäure befreit werden.

4. Verhinderung der Verdunstung von Jod aus der Flüssigkeit durch Anwendung völlig geschlossener Gefässe. Lose Bedeckung derselben während der Wartezeit genügt nicht immer, namentlich bei Verwendung von sehr wenig Jodkalium. Um an diesem Reagens sparen zu können, ohne dass die Genauigkeit darunter leidet, wendet man daher zweckmäfsig die Stöpselflaschen an. Bei Beginn der Titration wird das etwa dem Stöpsel anhängende, sowie das in Dampfform in der Flasche sich vorfindende Jod durch einige an den Stöpsel gebrachte und von diesem an der Wandung herablaufen gelassene Tropfen Thiosulfatlösung fortgenommen, dann spritzt man den Stöpsel mit wenig Wasser in die Flasche hinein ab und legt ihn beiseite. Ist durch weitere Mengen Thiosulfatlösung die Jodfarbe hellgelb geworden, so fügt man lösliche Stärke hinzu, und kurz vor Beendigung der Reaktion ist es nötig, unter Aufsetzung des Glasstopfens die Flasche zu schütteln, um die letzten Spuren von Joddampf zu binden. So ausgeführt, stimmen die Parallelanalysen stets bis auf höchstens $^2/_{100}$ *cc* überein. Da das durch die

vorliegende Methode gefällte Baryumsulfat nicht Baryumchlorid oder Kaliumchromat, sondern nur Baryumchromat mit sich niederreisst, was für die Richtigkeit des Resultates belanglos ist, so sind die erhaltenen Zahlen den berechneten stets vollständig gleich, wofern nur die Fällung überhaupt vollkommen ist. Die Genauigkeit übertrifft dann noch diejenige der gewichtsanalytischen Bestimmungen, die theoretische Richtigkeit der Fällung aber ist bei dieser Titriermethode viel leichter zu erreichen, so dass man die Ausführung auch weniger geübten Händen anvertrauen kann.

5. Schliesslich versteht es sich, dass die Prüfung des Titers der Thiosulfatlösung rechtzeitig wiederholt werden muss.

Charlottenburg, den 19. Januar 1906.

Über die Fällung des Baryums als Sulfat zur Trennung von Kalzium.

Von

A. Skrabal und **P. Artmann.**

Die Methode der Fällung des Baryums mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 300) aus mit etwas Salzsäure versetzter Lösung ist nach R. Fresenius[1]) hauptsächlich dann zu empfehlen, »wenn es sich darum handelt, kleine Barytmengen von viel Kalk zu trennen.«

A. Russmann[2]) erzielte genaue Resultate, wenn er zur Trennung des Baryums von Kalzium ersteres aus stark salzsaurer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällte.

Viel früher wurde von R. Fresenius[3]) gezeigt, dass das Baryumsulfat in Salzsäure sehr erheblich leichter löslich ist wie in reinem Wasser. F. W. Mar[4]) wies darauf hin, dass ein Überschuss an Schwefelsäure dem Lösungsvermögen der Salzsäure entgegenwirkt, und dass auch in stark salzsaurer Lösung die Fällung des Baryums bei einem hinreichenden Schwefelsäurezusatz eine vollständige ist. Das Verfahren der Fällung aus stark salzsaurer Lösung besitzt ausserdem den Vorteil, dass das Baryumsulfat zwar langsam, aber in einer dichten, rasch sich absetzenden und leicht filtrierbaren Form abgeschieden wird. Die in der Literatur zerstreuten und von einander ausserordentlich ab-

---

1) Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. I, 553 (1875).

2) „Über die Trennung von Baryum, Strontium und Kalzium", Berlin 1887; vergl. diese Zeitschrift **29**, 447.

3) Diese Zeitschrift **9**, 52 (1870).

4) Americ. Journ. of Science [3] **41**, 288 (1891); diese Zeitschrift **32**, 466.

weichenden Angaben über die Löslichkeit des Baryumsulfats veranlassten R. Fresenius und E. Hintz[1]), der Sache nachzugehen, wobei sie fanden, dass das Lösungsvermögen der Salzsäure für schwefelsauren Baryt durch Chlorbaryum wie Schwefelsäure in um so höherem Grade vermindert wird, je grösser die Menge der letzteren ist, ein Verhalten, das vom physiko-chemischen Standpunkte vorauszusehen war.

Wenn daher Russmann bei seiner Methode der Baryum-Kalziumtrennung trotz der Anwendung stark salzsaurer Lösungen und wenig verdünnter, also nicht hinreichender Mengen Schwefelsäure genaue Resultate erzielte, so war zu erwarten, dass letztere auf Kompensation zweier Fehler zurückzuführen sind. In der Tat fand R. Fresenius[2]), dass nach dem Verfahren von Russmann ein Teil des Baryums gelöst bleibt, während mit dem Niederschlag ein Teil des Kalziums mitfällt. dass man also mit zwei entgegengesetzt wirkenden Fehlerquellen zu rechnen hat. Fresenius zeigte weiter, dass die beiden Fehler sich namentlich dann gut ausgleichen, wenn man die Lösungen stark verdünnt und die Schwefelsäure nur in geringem Überschuss zusetzt.

Trotz der Unsicherheit, welche ihr anhaftet, hat die Russmann'sche Methode, insbesondere in der eben angegebenen Fresenius'schen Ausführung, in der Praxis — wie der eine von uns aus der Erfahrung weiss — Eingang gefunden, namentlich dort, wo es auf eine grössere Genauigkeit nicht ankommt, und wo viel Kalzium neben nur wenig Baryum vorliegt. Der Grund ist darin zu suchen, dass jene Methode ausserordentlich einfach und rasch auszuführen ist, und dass sie gegenüber der exakten Trennungsmethode mit Chromat den Vorteil voraus hat, dass die Lösungen durch Chrom, welches bei dem weiteren Gang der Analyse mitunter störend wirkt und daher entfernt werden muss, nicht verunreinigt wird.

In Anbetracht der Vorteile der »Sulfatmethode« würde es sich verlohnen, diese Methode der Baryum-Kalziumtrennung auf eine exaktere Basis zu bringen, was im folgenden versucht werden soll.

Zu diesem Zwecke soll von den Versuchen Fresenius'[3]) ausgegangen werden. Da die Löslichkeit des Kalziumsulfats eine geringe ist, darf dessen Löslichkeitsquotient nicht überschritten werden, was durch

[1]) Diese Zeitschrift **35**, 170 (1896).
[2]) Diese Zeitschrift **30**, 452 (1891).
[3]) Ebenda.

gehörige Verdünnung der Probelösung und durch Anwendung verdünnter Schwefelsäure als Fällungsmittel zu erzielen ist. Soll andererseits unter diesen Bedingungen die Fällung des Baryums eine vollständige sein, so muss nach dem eingangs Erwähnten die Lösung neutral oder nur schwach salzsauer sein. Unter Einhaltung dieser Versuchsanordnung erhielt R. Fresenius folgende Resultate: »Wirkt auf eine Baryt und Kalk enthaltende, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung eine Menge Schwefelsäure, welche zur Bildung von schwefelsaurem Baryt erfordert wird, oder um ein Geringes grösser ist, so wird der Baryt nicht vollständig gefällt, weil ein Teil der Schwefelsäure schwefelsauren Kalk bildet, der mit dem schwefelsauren Baryt niederfällt. — Setzt man dagegen sechsmal so viel Schwefelsäure zu, als dem Baryt entspricht, und zwar bei Gegenwart von so viel Wasser, dass dieses zur Lösung des entstehenden Kalksulfats weit mehr als hinreicht, so wird zwar der Baryt vollständig gefällt, aber er reisst auch schwefelsauren Kalk nieder, der durch Wasser nicht ausgewaschen werden kann.«

Fresenius hat somit gezeigt, dass bei Gegenwart von Kalzium der Baryumsulfatniederschlag auf alle Fälle kalziumhaltig ist, und zwar erfolgt die Fällung des Kalziums unter Bedingungen, unter welchen es für sich allein nicht gefällt werden könnte. Wir haben es hier mit einer ausserordentlich häufigen Erscheinung zu tun, welche darin besteht, dass ein reaktionsunfähiger Körper durch die Gegenwart eines reagierenden Körpers zur Reaktion veranlasst wird. In verdünnter Lösung wird durch Schwefelsäure das Kalzium nicht gefällt, wohl aber bei Gegenwart von Baryum. Man könnte diese Erscheinung in Analogie mit den von Kessler untersuchten induzierten Oxydationen und Reduktionen als »induzierte Fällung« bezeichnen.[1])

Zu den induzierten Fällungen zählt unter anderem auch das »Mitreissen« von Alkali- und Ammonsalzen, Baryumsalzen, Chloriden, Nitraten, Chloraten, Ferrisalzen und Zinksalzen bei der Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat[2]), gleichgültig, ob dieses Mitreissen auf Okklusion,

---

[1]) Im Sinne der Luther-Schilow'schen Nomenklatur [(Zeitschrift f. physik. Chemie **42**, 641 (1903)] erscheint SO_4'' als Aktor, $Ba^{\cdot\cdot}$ als Induktor und $Ca^{\cdot\cdot}$ als Akzeptor.

[2]) H. Rose, Poggendorff's Annalen **113**, 627 (1861); A. Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chemie **83**, 456 (1861); R. Fresenius, diese Zeitschrift **9**, 52 (1870); G. Brügelmann, diese Zeitschrift **16**, 19 (1877); Th. W. Richards und H. G. Parker, Zeitschrift f. anorg. Chemie **8**, 413 (1895); Th. W.

Absorption oder Adsorption oder auf die Bildung chemischer Verbindungen, isomorpher Gemische oder fester Lösungen zurückzuführen ist.

Es steht ferner fest, dass die Niederschläge der induzierten Fällungen im wesentlichen nicht identisch sind mit einem blossen Gemisch ihrer einzelnen Komponenten. So lässt sich aus einem Gemenge von Baryum- und Kalziumsulfat letzteres durch Waschen mit Wasser oder Natriumthiosulfatlösung quantitativ entfernen, nicht aber aus dem durch gleichzeitige Fällung entstandenen Baryumkalziumsulfatniederschlag [1]). Alle Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der einzelnen Bestandteile des einmal gefällten Niederschlages beruhen [2]), sind daher von Haus aus mit Fehlern behaftet.

Das einzige zur Zeit bekannte exakte Verfahren der Verminderung der durch die induzierte Fällung bedingten Fehler beruht auf dem »Prinzip der wiederholten Fällung«. Zu diesem Zwecke muss das gefällte Baryumkalziumsulfat wieder in Lösung gebracht werden, was durch Schmelzen mit Alkalikarbonat und Lösen der entstehenden Erdalkalikarbonate in Säuren geschehen kann. In der derart gebildeten Lösung, in welcher das Verhältnis Ca : Ba gegenüber den Bedingungen der ersten Lösung zu Gunsten des Baryums verschoben erscheint, wird bei der folgenden zweiten Fällung die Okklusion des Kalziumsalzes nur zu einem geringen Grade stattfinden können. Um weiter die direkte Fällung des Kalziums zu verhindern, soll die Ausscheidung des Baryumsulfats mit dem in der Schmelze entstandenen und zur Bildung von schwefelsaurem Baryum gerade hinreichenden Alkalisulfat erfolgen, was

---

Richards und H. G. Parker, Americ. Acad. Sci. **31**, 67 (1896); Th. W. Richards, Proc. Americ. Acad. Sci. **26**, 258 (1891); E. Siegle, Journ. f. prakt. Chemie **69**, 142 (1856); F. W. Mar, Americ. Journ. Sci. [3] **41**. 288 (1891); Th. W. Richards, Zeitschrift f. anorg. Chemie **1**, 150, 187 (1892); A. G. Hulett und L. H. Duschak, Zeitschrift f. anorg. Chemie **40**. 196 (1904); P. Jannasch und Richards, Jonrn. f. prakt. Chemie **39**, 321 (1889); C. Meineke, diese Zeitschrift **38**, 209 (1899); F. W. Küster und A. Thiel, Zeitschrift f. anorg. Chemie **22**. 437 (1900); A. Thiel, Zeitschrift f. anorg. Chemie **36**, 85 (1903); R. Silberberger, Chem. Monatshefte **25**. 220 (1904); M. Ripper, Zeitschrift f. anorg. Chemie **2**, 36 (1892); C. W. Foulk, Journal of the American Chemical Society **18**, 793 (1896); A. Fischer, Zeitschrift f. anorg. Chemie **42**, 408 (1904); E. Hintz und H. Weber, diese Zeitschrift **45**, 31 (1906); G. Lunge und R. Stierlin, Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 1921 (1905).

[1]) R. Fresenius, diese Zeitschrift **30**, 458 (1891).

[2]) C. Diehl. Journal f. prakt. Chemie **79**, 430 (1860).

durch Behandeln der ausgelaugten Schmelze mit einer entsprechenden Säure geschehen kann.

Zur Prüfung dieses Verfahrens wurden zunächst Lösungen von Baryumchlorid, Kalziumchlorid und Schwefelsäure von bekanntem Gehalt hergestellt.

Chlorbaryumlösung.

Die Reinigung des Handelspräparates erfolgte nach dem an anderer Stelle [1]) angegebenen Verfahren. 2,14 *g* des gereinigten Salzes wurden zu einem Liter gelöst. In je 50 *cc* dieser Lösung wurde der Gehalt an Baryum bestimmt. Durch Fällen mit Schwefelsäure wurde gefunden: 0,1035 und 0,1032 *g* $BaSO_4$, durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Abrauchen des Überschusses: 0,1037 *g* $BaSO_4$. Im Mittel entsprechen demnach 50 *cc* der Lösung 0,1035 *g* $BaSO_4$. Die durch Fällung erhaltenen Niederschläge wurden samt dem Filter im schräg gestellten Platintiegel bis zum Weisswerden geglüht und gewogen. Hernach wurde mit alkoholischer Schwefelsäure [2]) abgeraucht und abermals gewogen, wobei keine merklichen Gewichtsdifferenzen auftraten.

Um nun festzustellen, ob das Abrauchen mit Schwefelsäure nicht umgangen werden kann, wenn man nur das Glühen bei genügendem Luftzutritt vornimmt, wurden folgende Versuche angestellt.

Etwa 1 *g* $BaSO_4$ wurde mit zwei aschefreien Filtern so lange im schräg stehenden Platintiegel geglüht, bis der Rückstand weiss geworden war. Die Wägung ergab: 1,0166 *g*. Nach zweimaligem Abrauchen mit Schwefelsäure wurden je 1,0168 *g* $BaSO_4$ ausgewogen.

Um die Reduktion des schwefelsauren Baryts durch Filterkohle möglichst zu begünstigen, wurde etwa 1 *g* Baryumsulfat in einer Schüttelflasche mit zwei Filtern und etwas Wasser so lange geschüttelt, bis das Papier in Fasern zerfiel. Die Masse wurde dann in den Tiegel gebracht, getrocknet, geglüht und gewogen: 1,0802 *g* $BaSO_4$. Nach dem Abrauchen mit alkoholischer Schwefelsäure wurden gefunden: 1,0804, nach Wiederholung der Operation: 1,0802 *g* $BaSO_4$.

Es scheint demnach das bei der Reduktion durch Filterkohle entstehende Baryumsulfid durch das Glühen unter Luftzutritt wieder zu Sulfat oxydiert zu werden. Wenn C. W. Marsh [3]) nach dem Abrauchen

---

[1]) A. Skrabal und L. Neustadtl, diese Zeitschrift 44, 742 (1905).

[2]) F. Muck, Gewichtsanalytische Übungsaufgaben, S. 12, Breslau (1887).

[3]) Journ. of anal. Chem. 3, 164 (1889); diese Zeitschrift 29, 687 (1890); Chem. News 59, 309 (1889).

mit Schwefelsäure erheblichere Gewichtszunahmen erhielt, so dürfte dies in erster Linie darauf zurückzuführen sein, dass er seine Versuche mit einem Baryumsulfat anstellte, welches durch Fällen von Schwefelsäure mit Chlorbaryum erhalten wurde. Letzteres enthält aber erfahrungsgemäfs stets mehr Baryumchlorid okkludiert wie der aus Baryumchlorid und überschüssiger Schwefelsäure erhaltene Niederschlag. Beim Abrauchen mit Schwefelsäure setzt sich das Baryumchlorid zu Sulfat um, und dieser Vorgang bedingt vorwiegend die Gewichtszunahme.

Chlorkalziumlösung.

Die spektroskopische Untersuchung des Handelspräparates ergab einen Baryumgehalt. Das Salz wurde darum zunächst einer Reinigung unterzogen[1]). Von dem derart gereinigten Chlorkalzium wurden zwei Lösungen hergestellt, deren Gehalt durch Abdampfen mit Schwefelsäure bestimmt wurde.

10 *cc* der Lösung 1 entsprachen: 0,5946 *g* $CaSO_4$,
10 *cc* der Lösung 2 entsprachen: 0,0591 *g* $CaSO_4$.

Schwefelsäurelösung.

Die Konzentration derselben wurde derart gewählt, dass 2 *cc* Schwefelsäure ungefähr 50 *cc* der Chlorbaryumlösung äquivalent waren. Der Gehalt wurde durch Fällung mit Baryumchlorid ermitttelt.

2 *cc* Schwefelsäure entsprachen: 0,1096 *g* $BaSO_4$ oder 0,0461 *g* H_2SO_4.

Die Lösung ist demnach ungefähr halbnormal.

Einmalige Fällung des Baryums als Sulfat neben Kalzium.

Die Fällung des Baryums wurde stets in der Siedehitze vorgenommen. Hierauf wurde absitzen gelassen, mit heissem Wasser dekantiert, aufs Filter gebracht und so lange gewaschen, bis das ablaufende Filtrat mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr anzeigte.

Ein merkliches Mitreissen von Chloriden konnte weder durch Abrauchen des Niederschlages mit Schwefelsäure noch durch Aufschliessen mit Soda und Prüfung der ausgelaugten Schmelze konstatiert werden. Bekanntlich erhält man bei der Bestimmung von Baryum stets ein reineres Baryumsulfat als bei der Bestimmung der Schwefelsäure.

---

[1]) A. Skrabal und L. Neustadtl, loc. cit.

Zunächst wurden je 50 *cc* der Baryumchloridlösung mit 10 *cc* der Chlorkalziumlösung 1 versetzt, auf 300 *cc* aufgefüllt und heiss mit Schwefelsäure gefällt.

Tabelle 1.

No.	H_2SO_4 *cc*	Der Zusatz erfolgte	Auswage in *g*	Davon $BaSO_4$ *g*	Davon $CaSO_4$ *g*
1	2	tropfenweise	0,1014	0,0985	0,0029
2	2	auf einmal	0,1031	0,1013	0,0018
3	4	tropfenweise	0,1126	0,1035	0,0091
4	4	auf einmal	0,1100	0,1035	0,0065
5	10	„ „	0,1110	0,1035	0,0075
6	12	„ „	0,1118	0,1035	0,0083

Bei Versuch No. 1 wurde im Filtrat das Baryum als Chromat bestimmt und 0,0054 *g* $BaCrO_4 = 0,0050$ *g* $BaSO_4$ erhalten.

Bei Versuch No. 2 wurde der Niederschlag mit Soda aufgeschlossen, dann wurden die Karbonate von Baryum und Kalzium in Salzsäure gelöst, und schliesslich erfolgte die Fällung des Baryums als Chromat. Die Auswage betrug 0,1100 *g* $BaCrO_4 = 0,1013$ *g* $BaSO_4$.

Die Filtrate der Versuche No. 3 bis 6 erwiesen sich durch Prüfung mit Chromat als frei von Baryum.

Endlich geht aus der Tabelle 1 hervor, dass ein Zusatz von Schwefelsäure, welcher die zur Bildung von Baryumsulfat notwendige Menge nur wenig überschreitet, zur quantitativen Fällung des Baryums nicht hinreicht, was bereits R. Fresenius[1]) nachgewiesen hat. Hingegen genügt bereits die doppelt so grosse Menge an Schwefelsäure (4 *cc*) zur vollständigen Fällung des Baryums.

Hernach wurden je 50 *cc* der Chlorbaryumlösung und 10 *cc* der Kalziumchloridlösung 1 mit Wasser auf das angegebene Volumen gebracht, und diese Lösung wurde heiss mit Schwefelsäure gefällt.

[1]) loc. cit.

Tabelle 2.

No.	Volumen der Lösung *cc*	H_2SO_4 Zusatz in *cc*	Auswage in *g*	Davon $BaSO_4$ *g*	Davon $CaSO_4$ *g*
1	100	2	0,1020	0,0984	0,0036
2	300	2	0,1014	0,0985	0,0029
3	100	4	0,1100	0,1035	0,0065
4	300	4	0,1130	0,1035	0,0095
5	100	6	0,1245	0,1035	0,0210
6	300	6	0,1115	0,1035	0,0080

Bei Versuch No. 1 und 2 wurden im Filtrat 0,0050 $BaSO_4$ durch Fällen des Baryums als Chromat bestimmt. Während sich der Kalziumgehalt des Niederschlages bei der Verdünnung von 300 *cc* allmählich ändert, steigt derselbe bei dem Volumen von 100 *cc* plötzlich, wenn statt mit 4 *cc* mit 6 *cc* Schwefelsäure gefällt wird, was wohl auf die Überschreitung des Löslichkeitsfaktors des Kalziumsulfates oder auf die direkte Fällung des letzteren zurückzuführen ist.

Im folgenden wurde vor der Fällung das Volumen der Lösung auf 150 *cc* gebracht. Der Zusatz der Schwefelsäure erfolgte in einem Gusse.

Tabelle 3.

No.	Verwendete Mengen der Lösungen in *cc*			H_2SO_4 Zusatz in *cc*	Auswage in *g*	Davon	
	$BaCl_2$	$CaCl_2$ 1.	$CaCl_2$ 2.			$BaSO_4$ *g*	$CaSO_4$ *g*
1	50	20	—	8	0,1126	0,1035	0,0091
2	50	20	—	20	0,1108	0,1035	0,0073
3	50	20	—	50	0,1092	0,1035	0,0057
4	50	20	—	100	0,1100	0,1035	0,0065
5	100	10	—	50	0,2140	0,2070	0,0070
6	100	10	—	100	0,2136	0,2070	0,0066
7	100	—	10	50	0,2110	0,2070	0,0040
8	100	—	10	100	0,2088	0,2070	0,0018

Die Tabelle 3 zeigt, dass die Menge des mitgerissenen Kalziumsulfats keineswegs proportional der Konzentration der Kalziumsalzlösung und der Schwefelsäure zunimmt. Erstere ist vielmehr im hohen Maſse von dem Baryumgehalt der Lösung abhängig. Der geringe Einfluss der

Schwefelsäure ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass mit der Vermehrung derselben sowohl das Volumen der Lösung als auch die Menge der sich bildenden Salzsäure wächst.

Das Endergebnis dieser Untersuchungen ist dahin zusammenzufassen, dass durch einmalige Fällung mit der doppelten für das Baryum nötigen theoretischen Menge Schwefelsäure wohl sämtliches Baryum als Sulfat fällt, dass aber stets Kalziumsulfat mit in den Niederschlag geht. Ist sowohl die Probelösung als auch die zur Fällung des Sulfats verwendete Schwefelsäure gehörig verdünnt, so ist die Menge des mitgerissenen Kalziumsulfats fast unabhängig von der Menge der zugesetzten Schwefelsäure. Zur quantitativen Trennung von Baryum und Kalzium ist es unbedingt erforderlich, die Fällung des ersteren als Sulfat zu wiederholen.

Die doppelte Fällung des Baryums als Sulfat zur Trennung von Kalzium.

Wir haben im vorhergehenden die Bedingungen kennen gelernt, unter welchen das Baryumsulfat mit nur geringem Kalziumgehalt gefällt werden kann, und zwar sind dies: Möglichst geringer Überschuss an Schwefelsäure, geringer Kalziumgehalt der Lösung, genügende Verdünnung und rasches Fällen.

Alle diese Bedingungen sind im erhöhten Maſse gegeben, wenn der bei der ersten Fällung erhaltene Niederschlag aufgeschlossen, und die ausgelaugte Schmelze mit verdünnter Säure versetzt wird.

Der geringe Überschuss an Sulfationen ist dann durch das bei der ersten Fällung mitgerissene Kalziumsulfat gegeben.

Dagegen treten zwei neue Fehlerquellen hinzu, deren Wirkung so weit als möglich reduziert werden muss. Es sind dies:

1. Das Mitreissen von Alkali in den Niederschlag.
2. Die Löslichkeit des Baryumsulfats in verdünnten Säuren und in den Alkalisalzen derselben. Letztere kann in diesem Falle nicht durch einen Überschuss an Schwefelsäure behoben werden.

Zum Aufschliessen des Niederschlages wurde Natriumkarbonat verwendet, das durch Erhitzen von Natriumbikarbonat in einer Platinschale erzeugt wurde.

Das Natriumkarbonat wurde aus folgenden Gründen dem leichter schmelzenden Natriumkaliumkarbonat vorgezogen. Nach R. Silber-



berger[1]) werden Natriumsalze bei der Fällung des Baryumsulfats nicht mitgerissen, wohl aber Kaliumsalze. Auch R. Fresenius[2]) führt an, dass »Chlornatrium, wenn es der Lösung eines schwefelsauren Salzes beigemischt ist, bei der Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum zur Verunreinigung des schwefelsauren Baryts keine Veranlassung gibt, weder bei Anwesenheit von wenig, noch bei Anwesenheit von viel freier Salzsäure«. Hingegen wird nach A. Fischer[3]) auch das Natrium mit dem Baryumsulfat als Chlorid niedergerissen. Aus diesen divergierenden Angaben scheint jedenfalls hervorzugehen, dass die Natriumsalze wenn schon, so doch zu einem geringeren Grade okkludiert werden als die Kaliumsalze. Letzterer wird noch um so geringer sein, als es sich in unserem Falle um die Fällung von Baryum und nicht um die Fällung von Schwefelsäure handelt, auf welche sich die obigen Angaben bloss beziehen. Das Aufschliessen des Baryumsulfats[4]) soll darum mit Natriumkarbonat vorgenommen werden.

Zunächst wurde versucht, in der mit Wasser ausgelaugten Schmelze das Baryum durch Ansäuern mit Salzsäure als Sulfat zu fällen. Das Gewicht des kalziumhaltigen Niederschlages betrug nach der ersten Fällung 0,1092 *g*. Die zweite Fällung ergab 0,1014 *g* $BaSO_4$. Im Filtrat konnten noch 0,0023 *g* $BaSO_4$ bestimmt werden. Es war demnach kein Kalzium mitgefallen, dafür waren aber 0,0021 *g* $BaSO_4$ ungefällt geblieben.

Etwas bessere Resultate wurden erhalten, wenn die ausgelaugte Schmelze unter Zuhilfenahme eines Indikators mit Salzsäure gerade angesäuert wurde. 0,1060 *g* kalziumhaltigen Niederschlags ergaben dann nach der zweiten Fällung 0,1028 *g* $BaSO_4$. Das Filtrat zeigte nach Zusatz von Chromat und längerem Stehen Spuren einer Baryumchromatfällung.

Es ist also tatsächlich eine erhebliche Löslichkeit des Baryumsulfats in Salzsäure, sowie eine, wenn auch bedeutend geringere Löslichkeit desselben in Chlornatriumlösung zu verzeichnen.

Wendet man anstatt Salzsäure Essigsäure an, so lassen sich diese Übelstände vermeiden, und das sorgfältige Neutralisieren wird überflüssig. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens geht aus der Tabelle 4 hervor.

---

1) Monatshefte f. Chemie **25**, 220 (1904).

2) Diese Zeitschrift **9**, 62 (1870).

3) Zeitschrift f. anorganische Chemie **42**, 408 (1904).

4) Vergl. hierzu W. Meyerhoffer, Zeitschrift f. physik. Chemie **58**, 513 (1905).

Tabelle 4.

No.	$BaCl_2$-Lösung	$CaCl_2$-Lösung 1	$CaCl_2$-Lösung 2	Verdünnt auf	Gefällt mit $^n/_2$-H_2SO_4	Auswage I	Davon		Auswage II $BaSO_4$	Fehler in $BaSO_4$
							$BaSO_4$	$CaSO_4$		
	cc	*cc*	*cc*	*cc*	*cc*	*g*	*g*	*g*	*g*	*mg*
1	50	10	—	100	4	0,1069	0,1035	0,0034	0,1030	0,5
2	50	10	—	100	4	0,1089	0,1035	0,0054	0,1034	0,1
3	50	20	—	300	32	0,1136	0,1035	0,0101	0,1034	0,1
4	50	20	—	300	40	0,1124	0,1035	0,0089	0,1033	0,2
5	50	20	—	300	44	0,1148	0,1035	0,0113	0,1030	0,5
6	50	20	—	300	100	0,1150	0,1035	0,0115	0,1030	0,5
7	50	20	—	150	20	0,1108	0,1035	0,0073	0,1034	0,1
8	50	20	—	150	100	0,1100	0,1035	0,0065	0,1031	0,3
9	100	10	—	150	50	0.2140	0,2070	0,0070	0,2066	0,4
10	100	10	—	150	100	0,2136	0,2070	0,0060	0,2064	0,6
11	100	—	10	150	50	0,2110	0,2070	0,0040	0,2062	0,8
12	100	—	10	150	100	0,2088	0,2070	0,0018	0,2065	0,5

Die Resultate der verschiedenen Analysen liegen alle etwas unterhalb des richtigen Wertes, was wohl auf die spurenweise Löslichkeit des Baryumsulfats in Natriumazetat und Essigsäure zurückzuführen ist.

Zu bemerken ist ferner, dass der bei der zweiten Fällung erhaltene Niederschlag sehr fein und demnach schwieriger zu filtrieren ist wie der aus salzsaurer Lösung gefällte. Das erste Dekantat fliesst häufig trüb durch das Filter, was ein neuerliches Aufgiessen notwendig macht.

Gegenüber der älteren, von A. Russmann und R. Fresenius angegebenen, »Sulfatmethode« hat obiges Trennungsverfahren ausser der Exaktheit noch den Vorteil voraus, dass der Baryum- und Kalziumgehalt der Probe innerhalb weiter Grenzen schwanken darf, während die erstere nur bei wenig Baryum und viel Kalzium anwendbar ist.

Für wissenschaftliche Zwecke wird hingegen die »Chromatmethode« auf alle Fälle vorzuziehen sein.

Beschreibung der Methode.

Die Lösung der Chloride von Baryum und Kalzium wird zunächst mit Natriumkarbonat neutralisiert und mit Wasser derart verdünnt, dass auf 0,1 *g* CaO mindestens 30 *cc* Flüssigkeit kommen. Hernach wird zum Sieden erhitzt und mit Halbnormalschwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird absitzen gelassen. Dann wird dekantiert, filtriert und wie gewöhnlich gewaschen. Den Niederschlag, der sämtliches Baryum und wenig Kalzium enthält, äschert man noch im feuchten Zustande und ohne vom Filter zu trennen im Platintiegel ein, versetzt mit wenig Natriumkarbonat und schmilzt über dem Bunsenbrenner. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und in ein Becherglas gebracht. Hierauf wird erhitzt und vorsichtig unter tropfenweisem Zusatz von Essigsäure angesäuert. Das sich nun bildende Baryumsulfat ist frei von Kalzium- und Natriumsalzen. Man lässt gehörig absitzen, dekantiert, filtriert und wäscht den Niederschlag säure- und alkalifrei aus. Das erhaltene schwefelsaure Baryum wird wie üblich geglüht und gewogen. Die beiden Filtrate werden vereinigt, wenn nötig eingedampft und darin Kalzium und die übrigen Bestandteile bestimmt.

Unserem hochverehrten Lehrer und Vorstand unseres Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Georg Vortmann, sagen wir für die Unterstützung in Rat und Tat, die uns bei der Ausführung unserer Versuche zuteil wurde, an dieser Stelle unseren Dank.

Wien, Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule, Januar 1906.

Arsensäurebestimmung.

Von

L. Rosenthaler.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.)

Während die jodometrische Bestimmung der arsenigen Säure, die nach der Gleichung

$$As_2O_3 + 4 NaHCO_3 + 4 J = As_2O_5 + 4 NaJ + 4 CO_2 + 2 H_2O$$

verläuft, eine viel benutzte Methode ist, scheint die umgekehrte Reaktion, die durch Arsensäure aus Jodiden bewirkte Abscheidung von Jod, noch nicht mit Erfolg zur Bestimmung der Arsensäure herangezogen worden zu sein. Wenigstens fand ich weder in den Lehrbüchern der analytischen Chemie (Fresenius, Menschutkin, Treadwell) noch sonst wo irgend etwas darüber.

Die Reaktion zwischen Arsensäure und Jodkalium verläuft bei Gegenwart von Salzsäure nach folgender Gleichung

$$2 H_3AsO_4 + 4 KJ + 4 HCl = As_2O_3 + 4 J + 4 KCl + 5 H_2O.$$

Bei Gegenwart von sehr viel Säure geht die Reaktion ohne Anwendung von Wärme innerhalb 10—15 Minuten zu Ende, und das frei gewordene Jod kann durch $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurücktitriert werden. Ich lasse es indes dahingestellt, ob nicht die allerletzten Phasen der Reaktion erst während der Titration vor sich gehen.

Zu den Versuchen verwendete ich das arsensaure Kalium der Formel KH_2AsO_4 (Molekul.-Gewicht 180,17), dessen Zusammensetzung durch Kaliumbestimmungen kontrolliert wurde. (Berechnet K 21,66 %; gefunden: 1. 22,0 %, 2. 21,60 %.)

Da, wie aus der letzten Gleichung hervorgeht, ein Atom fünfwertigen Arsens zwei Atome Jod frei macht, so entspricht

$$J_2 = 180{,}17\,g\ KH_2AsO_4$$
$$J = 90{,}085\,g\ KH_2AsO_4.$$

Jeder Kubikzentimeter $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung, der zum Zurücktitrieren verbraucht wird, zeigt somit die Gegenwart von 0,0090085 *g* oder rund 9 *mg* KH_2AsO_4 an; ebenso 5,75 *mg* As_2O_5.

Zur Ausführung der Bestimmung löste ich das Kaliumarseniat in wenig Wasser, gab 2,0 *g* Jodkalium und dann so viel 25-prozentige Salz-





säure hinzu, dass eben ein Niederschlag entstand, der in möglichst wenig Wasser aufgelöst wurde. Nach 10—15 Minuten wurde entweder ohne Indikator oder unter Anwendung von Petroläther mit $^{n}/_{10}$-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Resultate waren folgende:

$^{n}/_{10}$-Thiosulfatlösung zum Zurücktitrieren verbraucht	KH_2AsO_4	
	Gefunden	Abgewogen
cc	*g*	*g*
40,75	0,3667	0,3666
41,95	0,3775	0.3784
36.10	0,3249	0,3250
20,75	0,1867	0,1872
15.30	0,1377	0,1368
26,30	0,2367	0,2362
29,60	0.2664	0,2670
25,50	0.2295	0,2296

Beim letzten Versuch war anstelle von 25-prozentiger rauchende Salzsäure zur Anwendung gekommen.

An Stelle von Salzsäure kann auch Schwefelsäure benutzt werden. Ich bediente mich einer erkalteten Mischung aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser. Die damit bei $^{1}/_{4}$-stündiger Einwirkung erhaltenen Resultate waren die folgenden:

Verbraucht $^{n}/_{10}$-Thiosulfatlösung	KH_2AsO_4	
	Gefunden	Abgewogen
cc	*g*	*g*
33,60	0,3024	0,3027
34,90	0,3141	0,3148
17,90	0,1611	0,1611

Welchen Einfluss die Konzentration der Säure auf den Verlauf der Reaktion hat, zeigen folgende Versuche, bei denen die Titration $^{1}/_{4}$ Stunde nach Beginn des Versuchs vorgenommen wurde:

Gehalt der Flüssigkeit an HCl %	KH_2AsO_4		
	Gewogen g	Gefunden g	Zersetzt %
5	0,4276	0,1764	41,25
8,33	0,2146	0,1953	91,01
12,5	0,1780	0,1761	98,93
16,66	0,2164	0,2160	99,81

Zum Ablauf der Reaktion sind unter den von mir eingehaltenen Bedingungen etwa 10 Minuten nötig. Wenn ich unmittelbar nach Zusatz der Säure titrierte, erhielt ich nie, nach Verlauf von 5 Minuten nur bei Anwendung kleiner Mengen gute Resultate:

a) Sofort nach Zusatz der Säure titriert.

Abgewogen g	Gefunden g	Zersetzt %
0,1514	0,1499	99,01
0,2537	0,2497	98,43
0,1292	0,1282	99,23
0,3528	0,3118	88,38

b) Nach 5 Minuten titriert.

Abgewogen g	Gefunden g	Zersetzt %
0,3304	0,3276	99,15
0,1319	0,1314	99,62

Mit Hilfe der geschilderten Methode kann man auch die Arsensäure neben arseniger Säure bestimmen. Ich habe die Versuche so ausgeführt, dass ich zunächst die arsenige Säure, die ich in Form der Fowler'schen Lösung (Liquor Kalii arsenicosi des deutschen Arzneibuchs) verwendete, mit Jod bestimmte; dann setzte ich 1,0—2,0 *g* Jodkalium und die Säure, teils rauchende Salzsäure, teils die etwa 50-prozentige Schwefelsäure hinzu, bis der oben erwähnte Niederschlag eintrat und verfuhr weiter, wie dort geschildert. Zunächst stellte ich aber fest, ob nicht die Fowler'sche Lösung bereits selbst Arsensäure enthielt:



I. 10 *cc* der Lösung verbrauchten 19,7 *cc* n/10-Jodlösung. Wenn ich dann nach Zusatz von Jodkalium in der beschriebenen Weise ansäuerte und nach 10 Minuten mit Thiosulfat zurücktitrierte, so verbrauchte ich 19,7 *cc* Thiosulfatlösung. Die 10 *cc* der Fowler'schen Lösung enthielten somit keine Arsensäure und 19,7 × 4,95 *mg* = 0,0975 *g* As_2O_3. Letzteres ging bei der Titration mit Jod in Arsensäure über. Die Titration mit Thiosulfat bewies die Gegenwart der entsprechenden Menge Arsensäure = 0,1133 *g* As_2O_5.

II. 10 *cc* einer anderen Fowler'schen Lösung verbrauchten 19,75 *cc* n/10-Jodlösung = 0,0978 *g* As_2O_3. Auch sie enthielt kein Arseniat. Zum Zurücktitrieren wurden 19,75 *cc* Thiosulfatlösung verbraucht, was 0,1136 *g* As_2O_5 entspricht.

Zu jedem Versuche wurden 10 *cc* Fowler'scher Lösung und eine abgewogene Menge arsensaures Kalium verwendet:

	a. Arsenige Säure As_2O_3 durch Titration mit Jod gefunden = As_2O_5 *g*	b. Gesamte Arsensäure (As_2O_5) durch Titration mit Thiosulfat gefunden *g*	c. Differenz von a. u. b = ursprünglich vorhandenes As_2O_5 gefunden *g*	d. KH_2AsO_4 gewogen = As_2O_5 *g*
I.	0,0975 = 0,1133 As_2O_5	0,1900	**0,0767**	0,1210 = **0,0778** As_2O_5
	0,0975 = 0,1133 As_2O_5	0,2349	**0,1216**	0,1913 = **0,1222** As_2O_5
	0,0975 = 0,1133 As_2O_5	0,2041	**0,0908**	0,1427 = **0,0911** As_2O_5
II.	0,0978 = 0,1136 As_2O_5	0,2535	**0,1399**	0,2182 = **0,1394** As_2O_5
	0,0978 = 0,1136 As_2O_5	0,3243	**0,2107**	0,3315 = **0,2118** As_2O_5
	0,0978 = 0,1136 As_2O_5	0,3508	**0,2372**	0,3724 = **0,2379** As_2O_5

Mit der jodometrischen Arsensäurebestimmung ist auch ein bequemer Weg zur Bestimmung des Arsens selbst gegeben. Man darf es nur (eventuell nach vorheriger Abtrennung als Schwefelarsen u. s. w.) durch geeignete Oxydationsmittel in Arsensäure überführen und diese nach Entfernung des Oxydationsmittels (Abdampfen der Salpetersäure, Vertreiben von Chlor und dergleichen) in der angegebenen Weise behandeln.

Über den Einfluss des im Leuchtgas enthaltenen Schwefeldioxyds auf die Bestimmung des Glühverlustes im Zement.

Von

Ladislaus von Szathmáry.

Assistent im Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule in Budapest.

Die Angaben vieler Chemiker beweisen, dass von den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases das Schwefeldioxyd das Resultat so mancher chemischen Reaktion beeinflusst. — So weit ich nachforschen konnte, war Price[1]) der erste, der feststellte, dass, wenn man eine Substanz mit einer Soda- und Salpetermischung aufschliesst, dieselbe das aus dem Leuchtgas herrührende Schwefeldioxyd absorbiert. Deshalb empfahl er zu diesem Zweck den Gebrauch von Spirituslampen. — Nach ihm haben noch andere beim Aufschluss von Substanzen dieselbe Erfahrung gemacht, wie Ulex[2]) Gunning[3]), Vogel[4]), Holzwart[5]), Collan[6]) und Andere mehr. Otto Binder[7]) bemerkte bei Wasseranalysen, dass das Wasser nach dem Verdampfen über Gasflammen mehr Schwefelsäure enthält als zuvor.

Aber in den bisherigen Untersuchungen war nichts davon erwähnt, ob die Absorption des Schwefeldioxydes auch bei einfachem Glühen vorkommen kann. Bei Zement-Untersuchungen war ich genötigt auch die Glühverluste zu bestimmen und da bemerkte ich, dass das Gewicht des Zementes bei wiederholtem Glühen fortwährend zugenommen hat. Ich muss bemerken, dass ich den Zement in einem Porzellantiegel abgewogen habe, den Tiegel auf einem Drahtdreieck mit der Flamme der Gebläselampe erhitzte und nach Abkühlung gewogen habe. — Die Werte der Gewichtszunahme veranschaulicht am besten die folgende Tabelle, aus der ersichtlich ist, dass nach längerer Dauer des Glühens das

---

1) Diese Zeitschrift 8, 483; Journal of the chemical Society, New. Ser., Vol. 2, S. 51.

2) Deutsche Ind.-Zeitung 1870, S. 379; vergl. diese Zeitschrift **10**, 246.

3) Diese Zeitschrift 7, 480.

4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 2, 741; vergl. diese Zeitschrift 9, 417.

5) Diese Zeitschrift 26, 607.

6) Diese Zeitschrift 32, 213.

7) Chemiker-Zeitung 16, 254; diese Zeitschrift 26, 607.

Gewicht der angewandten Substanz wieder erreicht, ja sogar noch höhere Gewichte erhalten wurden.

Làbatlaner kalkarmer Romanzement		Beocsiner Portlandzement	
Zeit	Gewichtszunahme	Zeit	Gewichtszunahme
Gewicht des abgew. Zementes 0,2756 *g*		Gewicht des abgew. Zementes 0,4362 *g*	
nach 1 h 40′	0,2526 *g*	nach 1 h 10′	0,4158 *g*
„ 5 h 40′	0,2554 „	„ 4 h —	0,4210 „
„ 9 h 75′	0,25805 „	„ 7 h —	0,4246 „
„ 12 h —	0,26085 „	„ 12 h 35′	0,4392 „
„ 14 h 05′	0,2622 „		
„ 19 h —	0,2660 „		
„ 20 h —	0,26925 „		
„ 24 h 40′	0,2718 „		
„ 28 h 02′	0,2754 „		
„ 32 h —	0,2786 „		
„ 34 h 42′	0,2818 „		

Da mir bekannt war, dass der Kalk bei Rotglut Kohlendioxyd absorbiert, war ich der Meinung, dass der im Zement frei vorkommende Kalk Kohlendioxyd bindet. Da aber der durch lange Zeit geglühte Zement mit Salzsäure übergossen nicht aufbrauste, ist diese Annahme ausgeschlossen.

Hierauf richtete ich meine Gedanken auf die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases und in erster Linie auf das Schwefeldioxyd. Das Leuchtgas enthält immer solche Bestandteile, welche beim Verbrennen Schwefeldioxyd bilden. Ich bestimmte also das Gewicht der im Zement vorhandenen Schwefelverbindungen vor und nach dem Glühen und die erhaltenen Zahlen zeigten einen solchen Unterschied, dass ich die Gewichtszunahme nur dem Schwefeldioxyd zuschreiben konnte. Ich bemerke noch, dass ich die Aufschliessung mit reiner Soda im Platintiegel vorgenommen habe.

Dieses Verhalten des Zementes bewog mich, zu untersuchen, wie die Verbrennungsprodukte des Leuchtgases auf andere Metalloxyde einwirken, und zwar prüfte ich hauptsächlich Kalk, Magnesia und Tonerde, da diese auch im Zement im freien Zustande vorkommen. Das Resultat ist in der nachfolgenden Tabelle zu finden.

CaO		MgO		Al_2O_3	
Zeit	Gewichts-veränderung	Zeit	Gewichts-veränderung	Zeit	Gewichts-veränderung
Abgewogen CaO	0,1066 g	Abgewogen MgO	0,0528 g	Abgewogen Al_2O_3	0,0867 g
nach 4 h —	0,0808 „	nach 1 h 10′	0,04425 „	nach 1 h 5′	0,0544 „
„ 5 h —	0,08105 „	„ 4 h 50′	0,0442 „	„ 5 h 5′	0,0530 „
„ 7 h —	0,0840 „	„ 7 h —	0,0442 „	„ 14 h 15′	0,05245 „
„ 8 h 40′	0,0854 „	„ 14 h 35′	0,0442 „	„ 22 h 15′	0,0524 „
„ 12 h 20′	0,0896 „	„ 22 h 15′	0,0442 „	„ 27 h 20′	0,0524 „
„ 18 h 20′	0,0998 „				

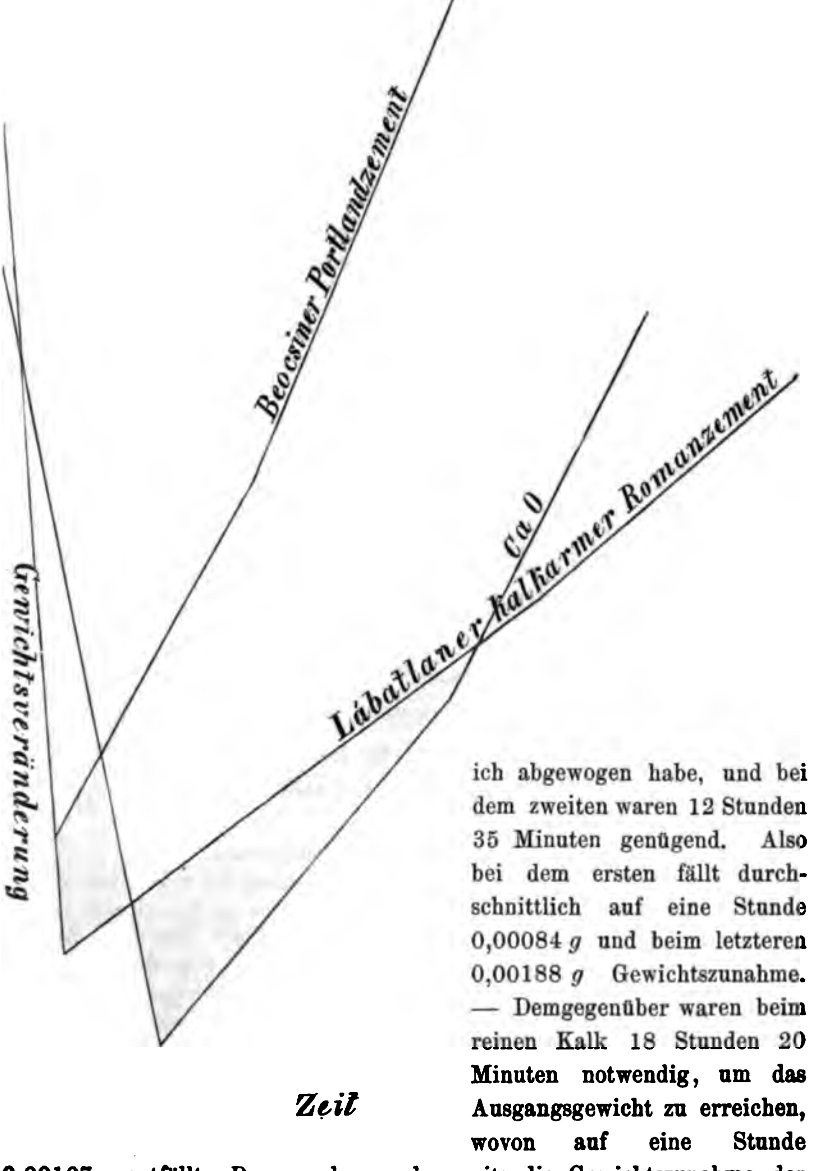
Man sieht also, dass Schwefeldioxyd nicht von Magnesia und Tonerde wohl aber von Kalk in ziemlicher Menge absorbiert wird. Dies stimmt überein mit jener Beobachtung, dass Kalziumsulfat bei hoher Temperatur beständiger ist, als das Magnesium- oder Aluminiumsulfat.

Jetzt tritt also die Frage auf, wie man diese Fehlerquelle vermeiden könnte. Am zweckmäfsigsten wäre der Gebrauch von Spirituslampen, aber man kann diesen Fehler auch auf andere Weise ausschalten, und zwar tat ich es auf folgende Art. Ich schnitt aus einer dicken Asbestplatte ein der Grösse des Platintiegels entsprechendes Loch aus, so dass $^3/_4$ desselben in das Loch hineingingen und er sich vollständig an die Asbestplatte anschmiegte. Und nun konnte ich den bedeckten Tiegel mit der Gebläselampe erhitzen. Auf diese Weise wurden die Verbrennungsprodukte auf eine grosse Fläche verteilt und das Eintreten der Flamme in den Tiegel war verhindert, so gelang es mir den Zement lange Zeit zu erhitzen, ohne dass eine Gewichtszunahme wahrzunehmen war.

Aber in diesen zwei Tabellen findet man auch auf eine andere Frage Antwort. Wenn man das Resultat der Tabellen in dem Koordinatensystem darstellt, so dass man die Zeit auf die Abszisse, die Quantitäten auf die Ordinate aufträgt, so bekommt man eine solche Kurve, bei welcher ein grösserer Bruch nicht erscheint, aus dem zu schliessen wäre, dass die Absorption von Schwefeldioxyd der Zeit des Glühens proportional wäre.

Der kalkarme Lábatlaner Romanzement enthält 43,78 % Kalk, berechnet auf die geglühte Substanz, im Beocsiner Portlandzement ist dagegen 63,63 % Kalk vorhanden. Bei dem ersten brauchte ich 34 Stunden 12 Minuten, um ein grösseres Gewicht zu erzielen, als jenes welches





ich abgewogen habe, und bei dem zweiten waren 12 Stunden 35 Minuten genügend. Also bei dem ersten fällt durchschnittlich auf eine Stunde 0,00084 *g* und beim letzteren 0,00188 *g* Gewichtszunahme. — Demgegenüber waren beim reinen Kalk 18 Stunden 20 Minuten notwendig, um das Ausgangsgewicht zu erreichen, wovon auf eine Stunde 0,00107 *g* entfällt. Daraus, dass andererseits die Gewichtszunahme der Menge der zu glühenden Substanz proportional ist, geht hervor, dass der Portlandzement unbedingt viel mehr Kalk enthalten muss als der

Romanzement, wenngleich im Portlandzement ein grösserer Teil der Bestandteile mit Kieselsäure verbunden ist als im Romanzement, was auch die Farben der zwei Sorten hinreichend beweisen. Die Menge des freien Kalkes konnte bis heute noch nicht bestimmt werden, aber einige meiner Untersuchungen bestärken mich in meiner Annahme, dass der Gehalt an freiem Kalk im Portlandzement grösser ist.

Auch in analytischer Hinsicht ist diese Beobachtung interessant. Wenn man Kalzium als oxalsaures Kalzium fällt, muss man es, um es wägen zu können, in Kalk umwandeln. Wenn diese Umwandlung längere Zeit in Anspruch nimmt, so kann der Kalk Schwefeldioxyd binden. Je grösser also die Menge Kalk ist, um so mehr Schwefeldioxyd kann er binden. 0,1 *g* Kalk kann in einer Stunde 0,00107 *g* Schwefeldioxyd absorbieren.

Was für den Zement gilt, kann auch für alle anderen Körper gelten, welche freien Kalk enthalten.

Eine bequeme Urometer-Form und eine genaue Abänderung der Hypobromitmethode.

Von

William M. Dehn.[1])

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Illinois.)

Mehr als 40 Urometer[2]), die in verschiedenem Maſse klinische Anpassungsfähigkeit mit wissenschaftlicher Genauigkeit vereinigen, sind

1) Aus dem Englischen übersetzt von der Redaktion.

2) Das folgende Verzeichnis von Urometern ist vermutlich nahezu vollständig; es ist chronologisch geordnet. Davy, (1854) Philosophical Magazine (4) **7**, 386; Le Conte, (1858) Comptes rendus **47**, 237; Knop, (1860) Chemisches Zentralblatt 1860, 244; diese Zeitschrift **9**, 226; Hüfner, (1871) Journal für praktische Chemie (2), **8**, 1; Yvon, (1873) Bulletin de la Société chimique de Paris (2) **19**, 3; Sleich-Hüfner, (1874) Journal für praktische Chemie (2) **10**, 262; Russel-West, (1874) Journal of the Chemical Society (London) **27**, 749; Apjohn, (1875) Chemical News **31**, 36; Magnier de la Source, (1875) Bulletin de la Société chimique de Paris (2) **21**, 290; Blackly, (1876) Journal of the Chemical Society (London) **30**, 466; Dupré, (1877) Ebenda **31**, 534; Simpson-O'Keefe, (1877) Ebenda **31**, 538; Reynolds, (1878) Philosophical Magazine (5) **5**, 146, 151; de Thierry, (1881) Comptes rendus **93**, 520; Squibb's, (1884) Ephemeris **2**, 438; Greene, (1884) Comptes rendus **97**, 1141; Gerrard, (1884) Pharmaceutical Journal (3) **15**, 464; Eykman, (1884) Recueil

bereits zur Bestimmung des Harnstoffs nach der Hypobromitmethode erfunden und empfohlen worden. Nachdem ich verschiedene Urometer geprüft und benutzt habe, halte ich es gleichwohl für angezeigt, eine neue Form für das Urometer in Vorschlag zu bringen, die im hiesigen Laboratorium seit 2 Jahren im Gebrauch ist und sich sowohl für klinische als auch für wissenschaftliche Zwecke ausgezeichnet bewährt hat.

Die Hauptvorzüge, die das neue Urometer empfehlen, sind:

1. Es ist nicht teuer.[1])
2. Es ist fest und reinlich.
3. Es ist einfach und leicht zu handhaben.
4. Es gibt rasch genaue Resultate.

Hinsichtlich der Konstruktion des Urometers sind besonders folgende Punkte hervorzuheben:

1. Es gestattet, 2 *cc* Urin auf 0,01 *cc* genau abzulesen.
2. Es gestattet, den Urin nach Wunsch langsam oder schnell einfliessen zu lassen.
3. Es gestattet, den Urin mitten in eine Säule von Hypobromitlösung zu bringen, so dass diese stets im Überschuss ist.
4. Es gestattet, Hypobromitlösung zuzugeben, nachdem der Stickstoff entwickelt ist.

---

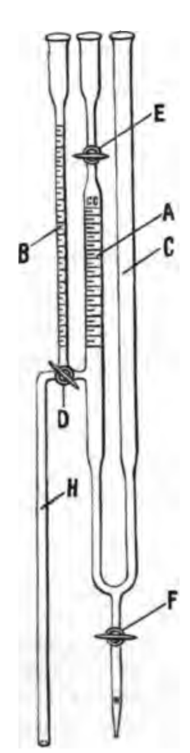
des travaux chimiques des Pays-Bas **3**, 125; Doremus, (1885) Journal of the American chemical Society **7**, 72; Allen, (1885) Journal of the Society of Chemical Industrie **4**, 179; Pharmaceutical Journal (3) **15**, 673; Lunge, (1885) Pflüger's Archiv **37**, 45; Marschall, (1887) Zeitschrift für physiologische Chemie **11**, 178; Fredericq, (1889) Journal of the Chemical Society (London) **88**, 186; Heaton-Vasey, (1890) Analyst **15**, 107; Warden, (1890) Ebenda **15**, 201; Bartley, (1890) Journal of the American chemical Society **12**, 283; Lunge, (1890) Journal of the Society of Chemical Industry **9**, 21; Zeitschrift für anorganische Chemie (1898) 130; Hinds, (1893) Chemical News **68**, 214; Colquhoun, (1893) Ebenda **67**, 123; **70**, 101; Barbera, (1894) Annales de Chimie **15**, 341; Granville, (1894) Chemical News **69**, 25; Jolles, (1897) diese Zeitschrift **36**, 221; della Torre, (1897) Annali Chim. Farm. **25**, 196, 201; Moreigne, (1897) Journal de Pharmacie et de Chimie (6) **5**, 321; Chassevant, (1898) Chemisches Zentralblatt (1898) **1**, 527; de Böhtlingk, (1898) Ebenda (1898), **2**, 1?87; Benoit, (1899) Journal de Pharmacie et de Chimie (6), **11**, 9;Selliers, (1903) Annales de Chimie analytique appliquée **8**, 210; Wentzki, (1904) Pharmazeutische Zeitung **49**, 898; Camerer, (1905) Zeitschrift für Biologie **46**, 322; Salm, (1905) Chemisch Weekblad **1**, 12.

[1]) Das Urometer kann von einem geschickten Glasbläser zum Preise von 8—12 Mark leicht hergestellt werden.

5. Es bringt den Stickstoff leicht unter Atmosphärendruck.

Konstruktion des Urometers.

Fig. 27.



Der Teil A kann aus dem oberen Ende einer beschädigten Bürette (zweckmäfsiger aus einer Hempelbürette) durch Anschmelzen des Glashahns E so hergestellt werden, dass die Zahlen auf der eingeteilten Skala rückwärts laufen. Oberhalb des seitlichen Ansatzrohres, das zu dem Glashahn D führt, sollen sich etwa 20—30 *cc* graduierter Röhre erstrecken; unterhalb dieses Punktes soll die Röhre die gleiche Flüssigkeitsmenge fassen können. Der Glashahn E soll nach der Röhre A hin so fest wie möglich geschlossen werden, da sonst Blasen von frei gemachtem Stickstoff in der seitlichen Ansatzröhre[1]) zurückgehalten werden. B ist eine 2 *cc*-Pipette. die in $^2/_{100}$ *cc* geteilt ist. Der Glashahn D ist derart befestigt oder verstopft, dass er nur in den beiden Richtungen eines rechten Winkels Flüssigkeit durchlässt. Wenn der Griff des Glashahns sich in der auf der Figur angedeuteten Stellung befindet, kann keine Flüssigkeit durchgehen; steht der Griff wagerecht, so kann Flüssigkeit von B durch die Röhre H ablaufen; befindet sich der Griff in senkrechter Stellung, so kann eine in B befindliche Flüssigkeit in die Röhre A fliessen. Die Pipette B und die schmale Ansatzröhre des Trichters oberhalb des Glashahns E sollen dieselbe lichte Weite haben, es können sonst leicht Luftblasen zwischen Flüssigkeitsschichten zurückgehalten werden. Im übrigen ist die Einrichtung des Urometers aus der Abbildung (Figur 27) ersichtlich.

---

[1]) Der ganze Apparat wird in der Mitte von einer Universalklammer gehalten, die an einem Ringstativ befestigt ist. Nachdem der Urin zu der Hypobromitlösung zugegeben worden ist und etwas Hypobromitlösung durch die Trichterröhre oberhalb des Glashahns E hineingelaufen ist, wird das Urometer leicht auf die linke Seite gedreht und kann in dieser Lage verbleiben, bis die Ablesung vorgenommen wird. Die durch die aufsteigenden Gasblasen hervorgerufene Reibung an den Glaswänden ist geringer als die durch die Flüssigkeit selbst.



Kalibrierung.

Die Röhre A muss kalibriert werden. Dies kann leicht in folgender Weise geschehen. Die Röhren A und C werden mit destilliertem Wasser gefüllt, letztere wird am oberen Ende zugekorkt; man lässt nun durch den Glashahn F bestimmte Mengen ab. Die Pipette B muss gleichfalls kalibriert werden. Dies geschieht am besten durch Füllen mit Quecksilber und Ablassen bestimmter Mengen durch die Röhre H. Colquhoun[1]) lenkt die Aufmerksamkeit auf Fehler von 2—6 %, die in der Anwendung gewöhnlicher Pipetten zum Abmessen des in der Analyse meist verwendeten 1 *cc* Urin liegen. Es ist leicht ersichtlich, dass die in diesem Urometer benutzte Pipette, die fein kalibriert ist und Ablesungen bis auf 0,01 *cc* gibt, diesen Fehler praktisch auf Null herabsetzt.

Gebrauchsanweisung.

Zum Gebrauch des Urometers öffne den Glashahn E und schliesse die Hähne D und F. Fülle Hypobromitlösung durch das obere Ende der Röhre C ein, bis wenige Kubikzentimer der Lösung in die Trichterröhre oberhalb des Hahns E aufgestiegen sind. Schliesse Hahn E[2]) und öffne Hahn F, so dass der Überschuss von Hypobromitlösung in der Röhre C durch den verengten Teil abläuft; die Hypobromitlösung in A steht dann unter Atmosphärendruck. Drehe den Hahn D in wagerechte Stellung und wasche die Röhren B und H mit wenigen Kubikzentimetern des zu untersuchenden Urins aus; dann fülle die Pipette B mit Urin, so dass sie keine Luft mehr enthält und der Meniskus genau auf den Nullpunkt einsteht[3]). Drehe den Hahn D sorgsam von der in der Figur angedeuteten Stellung in die senkrechte, so dass 1 *cc* Urin zu der in der Röhre A befindlichen Hypobromitlösung fliesst. Obschon unmittelbares

---

[1]) Chemical News **70**, 102; siehe auch Hinds, Ebenda **68**. 214.

[2]) Wenn die Röhre A oberhalb des Zeichens *cc* (siehe Figur 27) nicht eingeteilt oder kalibriert ist, muss der Meniskus auf den Nullpunkt eingestellt werden; die dort vorhandene Luft muss bei den Ablesungen des frei gemachten Stickstoffs natürlich in Betracht gezogen werden. Am besten ist es nichtsdestoweniger, die Röhre A bis zum Glashahn E zu teilen und zu kalibrieren, dann geht keine Zeit mit dem Einstellen des Meniskus verloren.

[3]) Die Pipette fasst 2 *cc*, indessen wird gewöhnlich nur 1 *cc* gebraucht. Sollte der Meniskus versehentlich den Nullpunkt überschritten haben, so können auch irgendwelche andere Punkte zur Einstellung benutzt werden, um 1 *cc* Urin zu der Hypobromitlösung zufliessen zu lassen. Sind die Urine arm an Harnstoff, so gestattet die 2 *cc*-Pipette. auch etwas mehr als 2 cc zuzugeben.

Aufbrausen eintritt, kann man den Urin, ohne befürchten zu müssen, dass Hypobromitlösung oder der frei gemachte Stickstoff in die Pipette B steigt, langsam oder schnell zugeben.

Gewöhnlich ist es vorteilhaft, einige Kubikzentimeter Hypobromitlösung durch die Trichterröhre oberhalb des Hahns E zuzugeben. Diese spülen allen Urin ab, der möglicherweise an den Glaswandungen oberhalb der Hypobromitlösung haften könnte, helfen wesentlich durch Zerstören etwaigen Schaums[1]), der die Ablesung erschweren würde, lösen alle Kohlensäure[2]), die der lösenden Wirkung des Hypobromits entgangen ist, und erhöhen das spezifische Gewicht der durch Urin verdünnten Hypobromitlösung in A auf das der in C befindlichen Lösung.

Nach der üblichen Wartezeit werden die Höhen der Hypobromitlösung in den Röhren A und C ausgeglichen, und das Stickstoffvolum wird abgelesen. Die Zeit, die diese Manipulation in Anspruch nimmt, beträgt 1—2 Minuten; die ganze Zeit, die zu einer Bestimmung erforderlich ist, hängt davon ab, wie lange man vor der Ablesung stehen lässt.

Salkowsky[3]) empfiehlt 30 Minuten stehen zu lassen, Colquhoun[4]) stellt fest, dass 20 Minuten genügen, während Doremus[5]) daran festhält, dass bei Verwendung guter Hypobromitlösung nur 3—4 Minuten zu verstreichen brauchen, bevor man zur Ablesung des Stickstoffvolums schreitet. Bei Anwendung einer 2-prozentigen Harnstofflösung habe ich kein Anwachsen des Volumens nach 10 Minuten bemerkt, ebenso konnte ich 24 Stunden stehen lassen — vorausgesetzt, dass die Temperatur die gleiche blieb. Bei Urinen indessen wurde ein Anwachsen des Stickstoffvolumens durch Stehenlassen erhalten; zum Beispiel gaben 1,6 *cc* Urin

	nach 2	12	18	67	200 Minuten
ein Volum von	14,75	14,95	15,25	15,30	15,50 *cc* N.

Dieses wachsende Freiwerden von Stickstoff ist an die Gegenwart von Harnsäure, Kreatinin und anderen Bestandteilen des Urins gebunden, die durch das Hypobromit nur langsam verseift und oxydiert werden. Aus diesem Grund kann längeres Stehenlassen einen Fehler mit sich

[1]) Urine, die reichlich Eiweiss enthalten oder die schon beginnende Ammoniakspaltung zeigen, wirken leicht durch Schäumen störend.

[2]) Siehe W. D. Greene, American chemical Journal 8, 124.

[3]) Zeitschrift für physiologische Chemie 10, 110.

[4]) Chemical News 70, 101.

[5]) Journal of the American chemical Society 7, 74.



bringen und sollte deshalb vermieden werden. Es wird daher empfohlen, nur eine Zeit von 5—10 Minuten stehen zu lassen.

Die Berechnung des Prozentgehaltes an Harnstoff in dem Urin kann sich ganz einfach gestalten. Es wird in dem Urometer eine Bestimmung des durch eine Normal-Harnstofflösung[1]) frei gemachten Stickstoffvolums ausgeführt. Wenn zum Beispiel 1 *cc* einer 2-prozentigen Harnstofflösung 8 *cc* Stickstoff liefert und 1 *cc* Urin 6 *cc* Stickstoff ergibt bei derselben Temperatur und unter dem gleichen Druck, dann enthält der Urin 1,5 % Harnstoff oder 15 *g* im Liter.

Die Schwankungen der Temperatur und des Druckes während eines Arbeitstages sind meist so gering, dass täglich nur eine Bestimmung des durch die Normal-Harnstofflösung frei gemachten Stickstoffs nötig ist, vorausgesetzt, dass die Beschaffenheit des benutzten Hypobromits dieselbe bleibt.

Harnstofflösungen können leicht von jedem für Harnanalysen hinreichend ausgebildeten Analytiker hergestellt werden; sie lassen sich Monate lang aufbewahren, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

Alter	0,01	1	2	24	60 Tage
N	8,35	8,34	8,36	8,36	8,34 *mg* (Theorie 9,3).

Die Bestimmungen wurden alle mit Hypobromitlösung ausgeführt, die auf dieselbe Weise hergestellt war.

Vielleicht dürfte es sich nach den Angaben einiger Forscher[2]) empfehlen, verschiedene Harnstofflösungen, wie 1-, 1,5- und 2-prozentige in Übereinstimmung — innerhalb ½ % — mit dem Harnstoffgehalt der untersuchten Urine anzuwenden.

Die folgenden Versuche zeigen die Genauigkeit der angewandten Methode; alle Bestimmungen wurden bei derselben Temperatur und gleichem Druck mit aliquoten Teilen einer und derselben Hypobromitlösung angestellt.

---

[1]) Greene (Journal of the American chemical Society **7**, 168) empfahl zuerst „eine zweite gleichartige Bestimmung des Gasvolumens, das bei der Zersetzung einer bekannten Menge Harnstoff frei wird". Doremus (Ebenda **7**, 169) verlangte zur Bereitung oder Darstellung von Harnstofflösungen die Geschicklichkeit eines Arztes. Die Methode ist noch nicht veröffentlicht worden.

[2]) Le Conte, Journal de Pharmacie et de chimie (6) **17**, 471; Gamier, Ebenda (6) **19**, 137; Duggan, American chemical Journal **4**, 47.

	Urin	2-prozentige Harnstofflösung	Mischung von Urin mit 2-prozentiger Harnstofflösung zu gleichen Teilen
1.	7,10 *cc*	7,71 *cc*	7,40 *cc*
2.	7,12 «	7,69 «	7,42 «
3.	7,10 «	7,70 «	7,41 «
Mittel	7,11 *cc*	7,70 *cc*	7,41 *cc*

Der berechnete Wert war 7,405. Hier übten die anderen Bestandteile des Urins keinen Einfluss auf die Reaktion zwischen dem Harnstoff und der Hypobromitlösung aus.

Die Methode, vergleichende Bestimmungen mit Normal-Harnstofflösungen zu machen, ist die Einfachheit selbst und schliesst eine wissenschaftliche Genauigkeit ein, die nicht annähernd von anderen Modifikationen der Hypobromitmethode erreicht wird. Erstens vermeidet sie, wie oben erwähnt wurde, die sekundäre Einwirkung des Hypobromits auf andere Stickstoff abgebende Bestandteile des Urins: zweitens überhebt sie uns der Notwendigkeit, Korrekturen für Temperatur, Druck und Tension des Wasserdampfs anzubringen, und endlich schliesst sie den Fehler aus, der in unvollständiger Reaktion zwischen Hypobromit und Harnstoff, in ungenügender Entwicklung freien Stickstoffs, besteht.

Die Vernachlässigung von Korrekturen für Temperatur, Druck und Tension des Wasserdampfes kann möglicherweise einen Fehler von 12 % mit sich bringen.[1])

Meist wird bei klinischen Versuchen der Unterschied in den Gasvolumen vernachlässigt und 8 % wird fast allgemein, aber unrichtiger Weise, als Korrektionsfaktor für die Unvollständigkeit der Reaktion benutzt.

Russell und West[2]) zeigten, dass durch Zufall das Anwachsen im Volum des Gases, wenn dasselbe im feuchten Zustand und bei einer Temperatur von 18 ° gemessen wird, fast genau die 8 % Stickstoff ausgleicht, die gewöhnlich wegen Unvollständigkeit der Reaktion nicht entwickelt werden; aber es muss bestritten werden, dass verschiedene Fehler sich völlig aufheben oder Sicherheit geben können selbst für nur angenäherte, klinische Werte.

---

1) Zwischen den Grenzen des Luftdruckes von 760—740 *mm* und der Temperatur von 0—35 °.

2) Journal of the Chemical Society (London) 27, 749.

Dieser Ausfall an Stickstoff war der Gegenstand umfangreicher und verschiedenartiger Diskussionen, nicht allein was seine Grösse[1]), sondern auch die Ursache oder die Ursachen dieses Verlustes anbetrifft.

Vier Gründe wechselnden Ausfalls von Stickstoff sind:

1. Dauer des Stehens;
2. Temperatur der Reaktion;
3. Gegenwart organischer Substanzen;
4. Qualität des Hypobromits.

Der erste dieser Einflüsse wurde weiter oben schon besprochen; höhere Temperaturen[2]) und die Gegenwart solcher organischer Substanzen wie Glukose[3]) und Azetessigester[4]) vermindern, wie sicher festgestellt ist, den Ausfall an Stickstoff. Der vierte erwähnte Grund, die Beschaffenheit des Hypobromits, wurde, obwohl in der Literatur[5]) darauf hingewiesen wird, nicht im einzelnen untersucht; nichtsdestoweniger kann, wie weiter unten gezeigt wird, dieser Grund allein zu so verschiedenen Resultaten

---

[1]) Die verschiedenen angegebenen Werte sind die folgenden:

Yvon . . . . . 0,0 %, Journal de Pharm. et de Chimie (4) **24**, 209;
Quinquaud . . 0,0 %, Comptes rendus **93**, 82;
Le Conte . . . 0,0 %, Journal de Pharm. et de Chimie (6) **17**, 471;
Schleich . . . 1,0 %, Journal für praktische Chemie (2) **10**, 26;
Pflüger-Bohland 1,3 %, Pflüger's Archiv **38**, 503;
Pflüger-Schenck 2,7—10 %, Pflüger's Archiv **37**, 399;
Hüfner . . . . 6,0 %, Chemisches Zentralblatt 1878, 303;
Russel-West . 6,0 %, Journal of the Chemical Society (London) **27**, 749;
Mehn . . . . . 8—15 %, Bulletin de la Société de Paris (2) **33**, 410;
Duggan . . . 8 %, American Chemical Journal **4**, 47.

Meine Zahlen, die ich mit den verschiedenen Hypobromitlösungen erhalten habe, zeigen einen Verlust von 5,5—13 %.

[2]) Salkowsky, Zeitschrift für physiologische Chemie **10**, 110; Dupré, Journal of the Chemical Society (London) **31**, 534; Yvon, Journal de Pharmacie et de Chimie (4) **24**, 209; Oechsner de Koninck, Zentralblatt für Physiologie **8**, 439.

[3]) Mehu, Comptes rendus **89**, 175; Esbach, Ebenda **89**, 417; Jacoby, diese Zeitschrift **24**, 316; Jay, Bulletin de la Société chimique de Paris (2) **33**, 105; Mehu, Ebenda (2) **33**, 410; Fauconnier, Ebenda (2) **33**, 103; Esbach, Ebenda (2) **34**, 632.

[4]) Jacoby, diese Zeitschrift **24**, 318.

[5]) Raynolds, Philosophical Magazine (5) **5**, 150; Le Conte, Journal de Pharmacie et de Chimie (6) **17**, 471; Garnier, Ebenda (6) **19**, 137; Bott, Journal of the Chemical Society (London) **58**, 931; Quinquaud, Comptes rendus **93**, 82; Wormley, Chemical News **45**, 22.

wie 5,5—13 % Ausfall an Stickstoff führen. Mehrere Forscher geben an, dass das Hypobromit frisch bereitet werden müsse, allein die folgenden Untersuchungen zeigen, dass frisch bereitetes Hypobromit nicht unbedingt erforderlich ist. Tatsächlich können verschiedene Hypobromitlösungen von gleicher Wirksamkeit kaum hergestellt werden. **Die Methode, vergleichende Bestimmungen mit einer 2-prozentigen Harnstofflösung auszuführen, erlaubt es, die Beschaffenheit des Hypobromits zu vernachlässigen, denn beide, die Harnstofflösung und der Urin, werden unter denselben Bedingungen für Temperatur und Druck mit der nämlichen Hypobromitlösung behandelt.**

Das unten benutzte Hypobromit war in üblicher Weise dargestellt durch Lösen eines Teiles Soda in 2½ Teilen Wasser und Behandeln von 100 *cc* dieser Lösung mit 10 *cc* Brom.

Lösungen A, B, C und E wurden hergestellt ohne Kochen beim Zugeben der Gesamtmenge Brom; die Lösung D wurde dargestellt unter Kochen auf dem Wasserbade während der Zugabe des Broms (15 Minuten); Lösungen B und C wurden mit 5 *cc* Urin behandelt und dann bis zur angegebenen Zeit an der Luft stehen gelassen. Alle Angaben sind in Milligrammen Stickstoff gemacht, die von 1 *cc* einer 2-prozentigen Lösung in Freiheit gesetzt wurden, wobei jede Korrektur für Kalibrierung, Temperatur, Druck etc. angebracht ist: der berechnete Stickstoffgehalt beträgt 9,33 *mg*.

NaBrO	Zeitdauer	*mg* Stickstoff I	II	Zeitdauer	I	II
A	1 Stunde	8,28	8,29	2 Tage	8,27	8,28
B	4 Tage	8,79	8,78	5 Tage	8,80	8,75
C	14 Tage	8,78	8,82	16 Tage	8,65	8,10[1]
D	1 Stunde	8,10	8,12	2 Tage	8,21	8,22
E	1 Stunde	8,18	8,19	2 Tage	8,23	8,25

Die Zahlen zeigen, dass 2—3 Tage altes Hypobromit wirksamer ist als frisch bereitetes und dass das für Urin benutzte Hypobromit, obwohl es zur Zeit seiner Entfärbung etwas wirksamer ist als frisch bereitetes Hypobromit, übereinstimmende Resultate ergibt.

Auf der Tatsache, dass jede Hypobromitlösung übereinstimmende Resultate liefert, beruht die Genauigkeit der Methode; denn wenn die

[1] Die H[illegible]lösung wurde farblos.

nämliche Hypobromitlösung unter den gleichen Bedingungen für Temperatur und Druck, für dieselbe Zeitdauer gleichen Harnstoffmengen gegenüber gleich wirksam ist (die eine in reinem Wasser, die andere in Urin), bleibt als einzige Fehlerquelle, die möglicherweise in Betracht käme, der Umstand, dass eine sekundäre Reaktion mit anderen Bestandteilen des Harns eintreten könnte; allein, wie oben gezeigt wurde, wurde dieser Fehler praktisch auf Null reduziert durch Begrenzung der Zeitdauer des Stehens.

Die folgenden Zahlen zeigen die Genauigkeit der Methode mit Hypobromiten verschiedener Wirksamkeit.

NaBrO	Zeitdauer	*cc* N von 2-prozentiger Harnstofflösung	*cc* N von Urin	Berechnet % Harnstoff
A	1 Tag	7,45	6,33	1,699
B	4 Tage	7,90	6,72	1,101
C	14 Tage	7,92	6,71	1,694
D	1 Tag	7,30	6,21	1,701
E	1 Tag	7,36	6,28	1,700

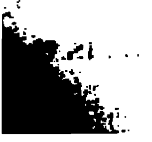
Die Art und Weise, in welcher der Stickstoff der Harnstoff-Hypobromit-Reaktion eine Einbusse erleidet, war der Gegenstand verschiedener Meinungsdifferenzen. Fauconnier[1]) war der erste, der aussprach, dass der Stickstoff teilweise zu Salpetersäure oxydiert wird; Foster[2]) glaubt, dass der fehlende Stickstoff Cyansäure bildet; Luther[3]) indes zeigte, dass Teile von ihm schliesslich in einer Verbindung erhalten werden, die sich wie Ammoniak verflüchtigt. Ich habe folgende Beobachtung gemacht: Wird eine Hypobromitlösung mit einer Harnstofflösung behandelt, bis diese entfärbt ist, so kann die Zugabe von Hypobromit ein Entweichen von Stickstoff verursachen und verdünnte Schwefelsäure ein Entweichen von Brom. Auf diese Weise wird die Gegenwart eines Molekularzustandes, der sowohl die NH_2- als auch die ClO-Gruppe enthält, bewiesen. Dieser Gegenstand soll im hiesigen Laboratorium weiter untersucht werden.

Urbana, Illinois, 15. August 1905.

1) Diese Zeitschrift **19**, 508; Bulletin de la Société chimique de Paris (2) **3**, **102**; Zeitschrift für physiologische Chemie **18**, 502.

2) Jahresberichte über die Fortschritte der Tierchemie **9**, 150.

3) Zeitschrift für physiologische Chemie **18**, 501.



[1] [illegible] **34.** [illegible]

[2] [illegible] **2.** [illegible]

[3] Zeitschrift f. [illegible] **20.** [illegible]; Jahresber. f. Tierchemie **20.** [illegible]

[4] Ber. der deutsch. chem. Ges. zu Berlin **9.** [illegible]

[5] Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen **21.** [illegible]

[6] Zeitschrift f. physiol. Chemie **18.** [illegible]; Jahresber. f. Tierchemie **15.** [illegible]

Schjerning. Dieser bemerkt jedoch, dass manche Alkaloide und gewisse andere stickstoffhaltige Verbindungen durch Tannin ebenfalls gefällt werden und somit das Verfahren einen nur zweifelhaften Wert besitze. Albumosen und Peptone werden nach Schjerning nur teilweise oder gar nicht durch Tannin gefällt.[1]) C. T. van Nuys und R. E. Lyons fällen Eiweiss ebenfalls mit Gerbsäure und bestimmen im Niederschlage den Gehalt an Stickstoff.[2])

Ich stelle die Frage: Welche stickstoffhaltigen Bestandteile kommen in der Melasse vor? Wir haben darin von organischen Verbindungen: Abkömmlinge und Zersetzungsprodukte des Eiweisses, des Asparagins und Glutamins, Betaïn und eine Reihe anderer Verbindungen.[3])

Die Eiweissstoffe werden, wenn auch vielleicht nicht vollständig, so doch zum grossen Teil nicht als solche, sondern als Pepton in der Melasse enthalten sein. F. Stohmann sagt[4]): »Im Laufe der Fabrikation werden die Eiweissstoffe zunächst zu Peptonen umgesetzt. Diese Körper sind schon früher von E. Schulze in Futterrüben und in neuester Zeit von A. Rümpler in stark gekeimten Rübenköpfen nachgewiesen worden. Von Eiweissstoffen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie leicht durch Membranen diffundieren, was Eiweiss nicht tut.« Es ist sehr wahrscheinlich, dass beim Extrahieren der Rübenschnitzel nach dem Diffusionsverfahren, sowie bei der Behandlung der Rübensäfte mit Kalk und bei dem wiederholten Einkochen die Eiweissstoffe zum grossen Teil in Peptone verwandelt werden. Es sei in dieser Hinsicht auf ältere Beobachtungen hingewiesen, die mit den neueren Anschauungen nicht im Widerspruch stehen. Mulder, Meissner[5]), Thiny[6]) erwähnen, dass Eiweissstoffe durch andauerndes Kochen in Peptone übergeführt werden können. Kern nimmt an, dass die von ihm gefundenen, ziemlich beträchtlichen Mengen von Peptonen in den Extrakten verschiedener Heusorten erst bei der Extraktion sich gebildet haben und zwar entweder unter der Einwirkung eiweisslösender Fermente, oder es kann das mehrstündige Erhitzen mit Wasser peptonisierend auf Eiweiss eingewirkt haben.[7])

1) Diese Zeitschrift 39, 549; siehe auch 28, 383 (Sebelien).
2) Chem. Zentralblatt 1890, II, S. 211.
3) Stohmann, Handbuch d. Zuckerfabrikation 4. Aufl., S. 577.
4) Stohmann, Handbuch der Zuckerfabrikation S. 62.
5) Gmelins Handbuch der Chemie VII, 2202.
6) Zeitschrift f. rationelle Medizin von Henle und Pfeifer 14, 78.
7) Zitat aus E. Schulze, landwirtschaftliche Versuchs-Stationen 26, 234.

Wir werden jedenfalls damit rechnen müssen, dass die Melasse Peptone enthält. Der direkte Nachweis durch die Biuretreaktion ist in den stark gefärbten Melassen schwer zu erbringen.

Unter den in der Melasse vorhandenen Abkömmlingen des Asparagins und des Glutamins interessiert vorzugsweise die Asparaginsäure und die Glutaminsäure, weil diese Amidosäuren mit Kupfer schwer lösliche Verbindungen bilden, und diese Tatsache war gerade der Anlass, weshalb O. Kellner den Gebrauch von Kupferoxydhydrat bei der Untersuchung von Melasse bemängelt. Asparaginsaures Kupfer ist in 2870 Teilen und glutaminsaures Kupfer in 3400 Teilen kalten Wassers löslich.

Wird nun aber die Löslichkeit dieser Kupferverbindungen in einer Flüssigkeit, die Melasse enthält, die gleiche sein? Sehr wahrscheinlich sind die betreffenden Kupferverbindungen bei Vorhandensein von Melasse leichter löslich. Nach den Beobachtungen von F. Hoffmeister[1]) und nach denjenigen von E. Schulze[2]) scheiden die Kupfersalze der Amidosäuren sich nicht aus, wenn solche mit eingedunsteten, vegetabilischen Stoffen gemengt sind.

Nach F. Hoffmeister wird die Ausscheidung der schwer löslichen Kupfersalze durch beigemengte fremde Substanzen und namentlich durch gleichzeitig vorhandene leichter lösliche Kupfersalze gehindert.[3]) Nach dem von E. Schulze gegebenen Beispiel[4]) scheiden asparaginsaures und glutaminsaures Kupfer aus reinen Lösungen sich schnell aus, während dies meist nur sehr langsam geschieht, wenn Mischungen beider Kupfersalze vorhanden sind. Aus weiteren Versuchen ging hervor, dass aus einer mit anderen Amidosäuren verunreinigten Leuzinlösung nach dem Sättigen mit Kupferoxydhydrat die Abscheidung des Leuzinkupfers erst längere Zeit nach dem Erkalten, in manchen Fällen erst nach dem Eindunsten auf ein geringes Volumen erfolgte. E. Schulze schliesst hieraus, dass sich die Kupfersalze der Amidosäuren gegenseitig in Lösung halten. Aus allen diesen Tatsachen scheint hervorzugehen, dass die Anwendung des zur Trennung der Eiweissstoffe vom Nichteiweiss allgemein gebrauchten Kupferoxydhydrats bei der Untersuchung von Melasse nicht ohne weiteres zu verwerfen ist und eine nähere Prüfung wünschenswert erscheint.

---

[1]) „Zur Kenntnis der Amidosäuren", Ann. d. Chemie u. Pharm. **189**, 6.
[2]) Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen **26**, 214.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. **189**, 25.
[4]) Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen **26**, 220.

Wollen wir die Eiweissstoffe aus der Melasse durch Kupferoxydhydrat fällen, so müssen grössere Mengen dieses Reagenses angewendet werden, weil ein wesentlicher Teil des Kupfers durch die genannten organischen Säuren in Beschlag genommen wird und nun entsprechend weniger davon zur Verbindung mit Eiweiss und dergleichen zur Verfügung bleibt. Demgemäfs schlug bereits D. N. Prianischnikow vor[1]), in Fällen, in welchen reichliche Mengen von Amidosäuren in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind, die doppelte Quantität des von A. Stutzer empfohlenen Kupferoxydhydrats zu nehmen. Hierzu bemerke ich, dass die Ausarbeitung meiner Methode zu einer Zeit geschah, in welcher das »Verfahren Kjeldahl« noch nicht bekannt war, der Stickstoff musste nach »Will-Varrentrapp« bestimmt werden, und durfte man nach diesem Verfahren nicht wesentlich mehr als 0,5 *g* Kupferoxydhydrat auf je 1 *g* vegetabilischer Substanz verwenden. Bei der »Kjeldahl-Methode« liegen solche Beschränkungen nicht vor, und wir pflegen schon seit längerer Zeit so viel von dem aufgeschlämmten Kupferoxydhydrat zu verwenden, als 0,7—0,8 *g* Kupferoxydhydrat entspricht. Bei der Untersuchung von Melasse wird annähernd 1,0 *g* Kupferoxydhydrat genommen.

Ich veranlasste Wolosewicz, vergleichende Untersuchungen über die Ausscheidung von Stickstoff-Verbindungen aus der Melasse, einerseits durch Kupferoxydhydrat und andererseits durch Tannin, vorzunehmen, und teile über die von ihm erzielten Resultate folgendes kurz mit[2]):

50 *g* Melasse wurden in ungefähr 300 *cc* destillierten Wassers gelöst, die Flüssigkeit filtriert und das Filtrat zu 500 *cc* verdünnt. Hiervon dienten für die einzelne Bestimmung je 100 *cc*, entsprechend 10 *g* Melasse.

a) Methode mit Zugabe von Kupferoxydhydrat. Die alkalisch reagierende Melasselösung wird durch 2,5 *cc* einer gesättigten Alaunlösung schwach sauer gemacht, mit ungefähr 25 *cc* von aufgeschlämmtem Kupferoxydhydrat und 100 *cc* destillierten Wassers versetzt, umgerührt, und nach Verlauf von 5 bis 6 Stunden wird das Unlösliche abfiltriert. Vier gut unter einander übereinstimmende Bestimmungen ergaben einen Gehalt von 0,1518 % N.

1) Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen 52, 142.

2) Die quantitative Bestimmung der Eiweissstoffe, von Wolosewicz. Dissertation, Königsberg 1905.

b) Methode mit Tannin. Die Melasselösung wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 200 *cc* einer 10-prozentigen Tanninlösung versetzt, umgerührt, die Flüssigkeit auf 500 *cc* verdünnt und nach Verlauf von 12 Stunden das Unlösliche gesammelt und zur Stickstoff-Bestimmung benutzt. Das Verfahren weicht von demjenigen Kellner's nur dadurch ab, dass der Stickstoff nicht in dem Filtrate, sondern in dem Rückstande ermittelt wird.[1])

Vier gut unter einander übereinstimmende Analysen ergaben einen Gehalt von 0,0205 % N. Auf Eiweiss, durch Multiplikation mit dem Faktor 6,25 umgerechnet, würde also nach der einen Methode 0,95 % und nach der zweiten 0,12 % gefunden sein. Mit Kupfer erhält man höhere Zahlen. Ist diese höhere Zahl dadurch bedingt, dass ein Teil der Amidosäuren mit gefällt wurden, oder kann sie dadurch veranlasst sein, dass ein Teil des Peptons durch Kupfer gefällt wurde, während das Pepton bei Gegenwart von Tannin, wenn letzteres im Überschuss angewendet wird, löslich bleibt?

Wir teilen einige Versuche mit, die zur Beantwortung der Frage dienen können. Zu einer Melasselösung sind 0,25 *g* Asparaginsäure hinzugegeben. Nach der Tanninmethode untersucht, wurde bei Abwesenheit und bei Anwesenheit der Asparaginsäure der gleiche Stickstoffgehalt gefunden. Tannin macht demnach die Asparaginsäure nicht unlöslich. Bei einem anderen Versuche wurden Verhältnisse gewählt, die für die Lösung des asparaginsauren Kupfers in so fern ungünstig waren, als nicht 10 *g* von der Melasse, sondern nur 3 *g* zur Untersuchung genommen wurden. Diese Lösung ist mit 0,25 *g* Asparaginsäure, entsprechend 0,0263 *g* Stickstoff versetzt. Durch verdünnte Schwefelsäure ist die Flüssigkeit schwach sauer gemacht und dann mit reichlichen Mengen von Kupferoxydhydrat vermischt. Nach 12-stündigem Stehen in der Kälte wurde das Unlösliche auf ein Filter gebracht, nachdem die Flüssigkeit zuvor erhitzt war, dann ist der Inhalt des Filters mit warmen Wasser ausgewaschen und der Stickstoff darin ermittelt worden.

Bei einem Parallelversuch war keine Asparaginsäure hinzugegeben. Der Mehrgehalt an Stickstoff bei dem Versuch mit Asparaginsäure in Gegenwart von Kupferoxydhydrat war 0,001355 *g* N, es sind demnach

[1]) Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen 54, 114 u. 37.

95 % der zugesetzten Asparaginsäure in Lösung gebracht. Wahrscheinlich würde das Verhältnis ein noch günstigeres gewesen sein, wenn nicht 3 *g* sondern 10 *g* der Melasse zur Untersuchung verwendet worden wären, die Asparaginsäure somit mit grösseren Mengen von organischen Substanzen, namentlich mit grösseren Mengen von anderen Amidosäuren in Berührung gekommen wäre.

Die vorhin erwähnten Annahmen von E. Schulze und Hoffmeister dürften zutreffend sein, und die in der Melasse enthaltenen Amidosäuren einen nennenswerten störenden Einfluss bei der Anwendung von Kupferoxydhydrat auf die Ausfällung der in der Melasse enthaltenen Eiweissstoffe nicht ausüben. Der vorhin angegebene höhere Befund an Eiweiss beim Gebrauche von Kupferoxydhydrat im Vergleich zu der Wirkung des Tannins ist vermutlich durch die Anwesenheit von Peptonen bedingt, aber nicht durch Amidosäuren.

Bei der Untersuchung von Melasse auf den Eiweissgehalt verfolgt man den Zweck, das für die Ernährung wertvolle Eiweiss von den hierfür wertlosen Amidoverbindungen zu trennen. Das in der Melasse enthaltene Pepton ist kein wertloses Produkt, sondern es ist dem Eiweiss an die Seite zu stellen, und es würde am richtigsten sein, wenn man durch eine einfache Methode Eiweiss und Pepton gemeinsam bestimmen könnte. Eine derartige Methode kennen wir nicht, und glaube ich bei der Wertschätzung der stickstoffhaltigen Bestandteile der Melasse vorläufig einem solchen Verfahren den Vorzug geben zu sollen, durch welches dieses Ziel annähernd am besten zu erreichen ist. Dies geschieht durch den Gebrauch von Kupferoxydhydrat.

Vorhin wies ich daranf hin, dass die durch Tannin etwa fällbaren Peptone durch einen Überschuss des Fällungsmittels wieder in Lösung gebracht werden, und es kann daher nicht auffällig erscheinen, dass die Tanninfällung bei der Untersuchung von Melasse niedrigere Zahlen für den Stickstoffgehalt gibt, wie die Fällung mit Kupferoxyhydrat.

Demgemäfs wird man bei der Untersuchung von peptonhaltigen Stoffen mit Kupferoxydhydrat für die unlöslichen Stickstoff-Verbindungen vermutlich stets höhere Zahlen finden, wie nach der Fällung mit Tannin. Wolosewicz führte vergleichende Untersuchungen mit gekeimten, nur wenig Pepton enthaltenden Kartoffeln und ausserdem mit Fibrinpepton von E. Merck-Darmstadt bezogen) aus. Die gekeimten Kartoffeln wurden getrocknet und gemahlen. Es waren darin vorhanden:

		In Prozenten des Gesamtstickstoffs:
Stickstoff, gesamte Menge	1,16 %	
« fällbar durch Kupferoxydhydrat	0,90 «	77,5
« « « Tannin. . . .	0,74 «	63,8

Merck's Fibrinpepton.

Stickstoff, durch Kupferoxydhydrat fällbar	8,36 «
« « Tannin fällbar	4,84 «

Diese Zahlen scheinen auch dafür zu sprechen, dass der Mehrbefund an Stickstoff, welcher durch Fällung der Melasselösung mit Kupferoxydhydrat im Vergleich zu der Fällung mit Tannin erhalten wurde, sich wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Pepton zurückführen lässt.

Nach meiner Ansicht kann bei der Wertschätzung der Melasse die Trennung der Proteïnstoffe vom Nichtproteïn mit Hilfe von Kupferpräparaten in der allgemein üblichen Weise vorgenommen werden, und es liegt kein Anlass vor, speziell bei der Untersuchung von Melasse ausnahmsweise das Tannin als Trennungsmittel zu verwenden.

Die anzustrebende Verbesserung muss darin bestehen, eine leicht ausführbare Methode aufzufinden, durch welche, gleichzeitig mit dem Eiweiss, die aus diesem durch das längere Kochen der Rübensäfte hervorgehenden peptonartigen Verbindungen (die wesentlich aus Albumose bestehen dürften) bestimmt werden.

Zum Nachweis von Saccharose und Milchzucker.

Von

A. Gawalowski.

Im Jahre 1899 habe ich in dieser Zeitschrift 38, 20 einen längeren Artikel über die »technisch und pharmazeutisch wichtigsten Versüssungsmittel« publiziert und dort meine modifizierte Baudouin'sche Methode zum Nachweis einiger Zuckerarten mittels Salzsäure und Sesamöl beschrieben, wie auf Seite 21 e zu finden. Nun hat Henry Leffmann 1906 in der Chemiker-Zeitung 638, in der Apotheker-Zeitung No. 52, und in der Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereines No. 29. Seite 386 diese Methode speziell für die Unterscheidung von Saccharose und Milchzucker als etwas ganz neues beschrieben, ohne meiner um 7 Jahre älteren Mitteilungen zu erwähnen, während ich doch ausser auf Seite 21 e, auch noch Seite 24 e und 26—27 e schon damals genau das Verhalten von Saccharose- und Milchzucker-(Laktose) gegenüber dem Doppelreagens Salzsäure-Sesamöl angab.

Raitz bei Brünn, im Juli 1906.



Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Bedingungen, unter denen Metallsulfide niedergeschlagen und aufgelöst werden, hat Ostwald in seinen »Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie[1])« festgelegt. Er leitet aus der Theorie der elektrolytischen Dissoziation und dem Massenwirkungsgesetz ab, dass durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff unter Druck Metallsulfide auch aus solchen Lösungen gefällt werden können, die unter Atmosphärendruck keinen Niederschlag liefern, und, dass andrerseits durch Verminderung des Drucks die Fällung solcher Metallsulfide, die unter gewöhnlichen Bedingungen von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden, verhindert werden kann.

Ihre experimentelle Bestätigung finden diese theoretischen Ableitungen in den Versuchen von G. Bruni und M. Padoa.[2]) Diese zeigen, dass unter einem Druck von 14—16 Atmosphären durch Schwefelwasserstoff aus Lösungen von Eisen- und Zinksulfat, von Kobalt- und Nickelchlorür die entsprechenden Sulfide gefällt werden, während ja bei gewöhnlichem Druck unter denselben Bedingungen keine Fällung stattfindet.

Hingegen wird eine Kadmiumsulfatlösung, die doch sonst unter der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs einen starken Sulfidniederschlag liefert, unter vermindertem Druck nicht gefällt; schon beim Durchleiten eines Luft- oder Wasserstoffstroms löst sich das vorher gefällte Kadmiumsulfid wieder auf. Die Verfasser stellen quantitative Untersuchungen dieser Verhältnisse in Aussicht.

Die Beziehung des Schmelzpunktes zum Ausdehnungskoëffizienten der starren Elemente hat zuerst Th. Carnelley[3]) beschäftigt. Dieser fand, dass je niedriger der Schmelzpunkt eines Elementes desto grösser

---

1) Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann, 4. Auflage, 1904.

2) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **14**, 2. Sem. 525 (1905); durch Beiblätter zu den Annalen der Physik **30**, 602.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 2289; **12**, 439.

sein Ausdehnungskoëffizient ist, und begründete diese allgemeine Regel ausführlich; in einer Tabelle gab er die Schmelzpunkte der Elemente abwärts steigend geordnet und daneben die Ausdehnungskoëffizienten. Mit Ausnahme von Arsen, Antimon, Wismut, Tellur und Zinn wachsen die entsprechenden Ausdehnungskoëffizienten beständig an. Raoul Pictet[1]) stellte bald darauf eine Formel auf, aus der sich dieselbe Beziehung ergibt. Neuerdings hat J. v. Panayeff[2]) in ähnlicher Weise wie Carnelley auf diese Beziehung hingewiesen.

Aus der von H. F. Wiebe[3]) aufgefundenen Beziehung der spezifischen Wärme der Elemente zu ihrem Schmelzpunkt lässt sich auf Grund des Dulong-Petit'schen Gesetzes die von Carnelley aufgestellte Regel rechnerisch ableiten.

Bezeichnet man das Atomgewicht eines Elementes mit a, die spezifische Wärme mit c, die absolute Temperatur des Schmelzpunktes mit T, den kubischen Ausdehnungskoëffizienten mit α, so stellt der folgende Ausdruck eine Formulierung der Wiebe'schen Regel dar:

$$\alpha = \frac{1}{2{,}6\, a\, .\, c\, .\, T}$$

Wiebe[4]) zeigt nun neuerdings, dass sich dieser Ausdruck auf Grund des Dulong-Petit'schen Gesetzes ($a\, .\, c = 6{,}4 =$ konst.) in folgende Formel überführen lässt:

$$\alpha = \frac{1}{16{,}6\, T}$$

und gibt so die Formulierung der Carnelley'schen Regel: **Der Ausdehnungskoëffizient eines Elementes ist seinem Schmelzpunkt umgekehrt proportional.**

Da nun $16{,}6 = \sqrt{275} = \sqrt{\frac{1}{\beta}}$ [5]) ist, leitet Wiebe weiter eine Beziehung zum Gay-Lussac'schen Gesetz ab. Setzt man den Ausdruck $\sqrt{\frac{1}{\beta}}$ in die erste Formel ein, dann ist

$$\beta = (\alpha\, T)^2.$$

1) Comptes rendus 88, 855.
2) Annalen der Physik [4. F.] 18, 210; vom Verfasser überreicht.
3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 18, 1258.
4) Annalen der Physik [4. F.] 19, 1076.
5) β ist der Ausdehnungskoëffizient der Gase.



Eine Tabelle zeigt, dass der Ausdehnungskoëffizient der Gase, aus dieser Formel berechnet, 0,00370 ist.

Über die Theorie des Abtropfens hat Th. Lohnstein[1]) ausführliche Mitteilungen gemacht, die deshalb hier erwähnt werden mögen, weil schon früher von anderen Autoren, zum Beispiel Traube, auf die Bestimmung der Tropfenzahl, in die sich ein gewisses Flüssigkeitsvolumen teilt, quantitative Methoden zur Bestimmung verschiedener chemischer Substanzen gegründet worden sind.

Lohnstein fasst den Inhalt seiner ersten Arbeit folgendermassen zusammen:

Das Gewicht G eines sich (unendlich langsam) an einer kreisförmigen Scheibe, beziehungsweise einem solchen Rohr, von dem Durchmesser 2 r bildenden, abfallenden Tropfens ist nicht, wie die älteren Autoren annahmen, gleich $2 r \pi \alpha$. auch nicht, wie J. Traube nachweisen zu können glaubte, proportional dem Produkte aus der Kapillaritätskonstante und dem Kosinus des Randwinkels, sondern es ist

$$G = 2 r \pi \alpha f\left(\frac{r}{a}\right)$$

wobei a und α durch die bekannte Relation $\alpha = \frac{1}{2} a^2 \sigma$ (σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit) verbunden sind. f (x) ist darin eine Funktion, die sich durch einen einfachen, analytischen Ausdruck nicht darstellen lässt und in dem in Betracht kommenden Bereiche ihres Argumentes erheblichen Schwankungen unterliegt, so dass also auch nicht, wie manche Autoren angeben, die Gewichte der von Röhren gleichen Durchmessers abfallenden Tropfen verschiedener Flüssigkeiten deren Kapillaritätskonstanten proportional sind. Die Werte von f (x) sind durch eine im Original mitgeteilte Tabelle gegeben, die für das Intervall von x = 0 bis x = 0,2 noch durch das im Abschnitt VIII der Arbeit Ausgeführte zu ergänzen ist. Man erkennt daraus, dass zwischen x = 0 und x = 0,1 f (x) von 1 bis 0,805, von x = 0,1 alsdann erheblich langsamer abnimmt, bis es für einen Wert von x zwischen 1,0 und 1,4 seinen Minimalwert erreicht. Von letzterem aus steigt f (x) dann wieder.

Die Molekulargrössen einiger Salze in Pyridin hat Schroeder[2]) untersucht; nach seinen Angaben zeigten die untersuchten Quecksilber-

1) Annalen der Physik [4. F.] 20, 237 und 606.
2) Zeitschrift f. anorgan. Chemie 44, 1.



salze fast stets zu hohe Werte für die Molekulargrössen, sie schienen polymerisiert, ausserdem trat bei verschiedenen Salzen anstatt einer Siedepunktserhöhung eine Siedepunktserniedrigung ein. Diese ungewöhnlichen Ergebnisse veranlassten P. Walden und M. Centnerszwer[1]) zu einer Nachprüfung der Daten Schroeder's, wobei sie auch den Einfluss der Konzentration berücksichtigten.

Zunächst wurde die Siedekonstante des Pyridins neu ermittelt, da die bislang vorliegenden Bestimmungen anderer Forscher grosse Abweichungen von einander zeigten (K = 28,1—30,7). Als Mittelwert einer ganzen Reihe von Bestimmungen wurde K = 27,1 gefunden. Es zeigte sich, dass diese Konstante schon durch geringe Beimengungen (Homologe des Pyridins und Spuren von Wasser) erheblich beeinflusst wird. Die von Schroeder gefundene Anomalie der Quecksilbersalze konnte nicht bestätigt werden. Nach Walden und Centnerszwer zeigen die untersuchten Quecksilbersalze normales Molekulargewicht in verdünnten Lösungen; mit zunehmender Konzentration nehmen die Molekulargrössen ab, und das Verhältnis des theoretischen Molekulargewichts zu dem gefundenen wird dann grösser als 1, obgleich die so schon geringe Leitfähigkeit und elektrolytische Dissoziation ständig abnehmen.

Bei binären Elektrolyten, wie dem Silbernitrat und Tetraäthylammoniumjodid sind die Molekulargrössen in konzentrierten Lösungen viel grösser als die normalen, das Verhältnis des theoretischen Molekulargewichts zu dem gefundenen ist kleiner als 1, obgleich diese echten Salze gute Stromleiter und stark dissoziiert sind.

Das Verhalten der Pyridinsalzlösungen ist demjenigen ähnlich, welches dieselben Forscher bei der Untersuchung des flüssigen Schwefeldioxyds als Lösungsmittel[2]) festgestellt haben.

Die Anomalien, die sowohl beim Pyridin als auch bei dem Schwefeldioxyd statthaben, konnten aber mit der von Jones und Getman[3]) aufgestellten Hypothese der Hydratation rechnerisch in Übereinstimmung gebracht werden.

Bei ihren ebullioskopischen Untersuchungen benutzten die Verfasser die Beckmann'sche Siedemethode. Sie erhielten, wie Beckmann[4]),

---

1) Zeitschrift f. physikal. Chemie **55**, 321.

2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **39**. 578; **42**, 432; Zeitschrift f. anorgan. Chemie **30**, 145; vergl. diese Zeitschrift **43**, 303.

3) Zeitschrift f. physikal. Chemie **46**, 244; **49**, 385.

4) Ebenda **53**, 137; vergl. diese Zeitschrift **42**, 297; **43**, 509; **45**, 442.

die genauesten Resultate bei raschem Arbeiten, da die hauptsächlichsten Störungen durch Änderungen des Atmosphärendrucks hervorgerufen werden. Nach eingestelltem Siedepunkt erfordert eine Serie von fünf Einzelmessungen nicht mehr als 20 Minuten Zeit. Ratsam erscheint es, den durch Druckänderungen bedingten Fehler dadurch zu verkleinern, dass man einen zweiten Apparat, in dem reines Lösungsmittel kocht, aufstellt, wie dies auch Smits[1]) vorschreibt. Man hat dann bei jedem Resultate die am zweiten Apparat konstatierte Verschiebung der Siedetemperatur als Korrektur zu berücksichtigen.

Organische Lösungs- und Jonisierungsmittel. Im Verfolg seiner früheren Untersuchungen[2]) hat P. Walden[3]) eine grosse Anzahl ebullioskopischer Messungen angestellt, um die Frage nach der Molekulargrösse des Normalelektrolyten, des Tetraäthylammoniumjodids, in sechs verschiedenen organischen Jonisierungsmitteln zu lösen.

Die so gewonnenen Werte für das Verhältnis von berechnetem Molekulargewicht zum gefundenen wurden mit den aus den Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Werten verglichen. Für eine Reihe von Lösungsmitteln wurden neue Bestimmungen der Siedekonstante ausgeführt. Die empirisch festgestellten Konstanten sind durchgehends kleiner als die berechneten.

Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel hat E. H. Büchner[4]) untersucht. Im Gegensatz zu anderen kondensierten Gasen, wie Schwefeldioxyd und Ammoniak, die anorganische Salze leicht lösen, oder wie Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff, in denen viele organische Körper löslich sind, zeigt die flüssige Kohlensäure nur ein sehr geringes Lösungsvermögen. Flüchtige Substanzen sind in allen Verhältnissen in flüssiger Kohlensäure löslich, nicht oder wenig flüchtige sind im allgemeinen fast unlöslich, wie dies schon früher Gore[5]) festgestellt hat.

Eine Schutzvorrichtung für die Kauffmann'sche Luftpumpe, die sich auch für manche anderen Zwecke verwenden lässt, hat P. H.

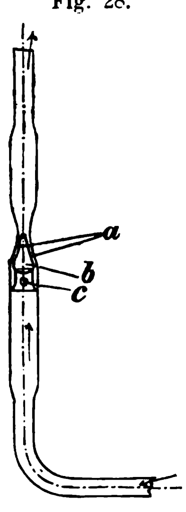
---

1) Zeitschrift f physikal. Chemie **39**, 407.
2) Zeitschrift f. physikal. Chemie **43**, 385; **46**, 103; **54**, 129; Zeitschrift f. anorgan. Chemie **25**, 209; **29**, 371; **30**, 145; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 2862; vergl. diese Zeitschrift **45**, 240.
3) Zeitschrift f. physikal. Chemie **55**, 281.
4) Zeitschrift f. physikal. Chemie **54**, 665.
5) Phil. Trans. **1861**, S. 85.

Eykman[1]) konstruiert, um ein Zerbrechen der Luftpumpe durch plötzliche Luftzufuhr zu verhüten.

Der Apparat gestattet einem gelinden Luftstrom Durchgang, hält aber einen plötzlichen Luftstoss zurück. Er besteht aus einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, die ein Ventil mit beschränkter Beweglichkeit besitzt. (Figur 28.) Die Glasbirne b, die durch ein in der Glasröhre angeschmolzenes Zylinderchen gehalten wird, schliesst nämlich, wenn sie etwa 1 *mm* nach oben bewegt wird, die Leitung ab. Ihre Oberfläche sowie die Berührungsfläche des Glasrohrs sind beide matt geschliffen. Die Öffnung c in dem Glaszylinderchen stellt die Verbindung zwischen dem oberen und dem unteren Teil der Leitung her. Ein gelinder Luftstrom, der in der Pfeilrichtung durchgesaugt wird, geht an der Birne vorbei durch a. Ein plötzlicher, starker Luftstrom stösst dagegen die Birne kräftig nach oben und schliesst selbst den Weg ab.

Fig. 28.



Damit nach einiger Zeit ein Druckausgleich allmählich erfolgen kann, soll die Birne nicht absolut dicht schliessen. Sie fällt durch eigene Schwere herab, zumal wenn sie etwas stumpfer ist als in der Zeichnung. Zum Schutze der Kauffmann'schen Luftpumpe wird die Vorrichtung vor und hinter der Pumpe eingeschaltet. Der Apparat wird von Dr. H. Geissler Nachf., Franz Müller, Bonn angefertigt.

Über ein neues Kryoskop berichtet E. Gilson[2]), der diesem im Prinzip folgende Einrichtung gegeben hat. Auf einer gusseisernen Platte ruht — mittels Stellschrauben beweglich — ein aus Hartgummi hergestellter und mit einem Filzmantel umkleideter Hohlkörper, der mit als Beobachtungsfenster dienenden Ausschnitten versehen ist. In jenen passt ein mit vierfach durchbohrtem, aufschraubbarem Deckel verschliessbarer, als Kühlgefäss dienender Glasbehälter; dieser wird mit Äther gefüllt, durch dessen Verdampfung nach Raoult's Vorschlag die Abkühlung hervorgerufen wird. Von den Bohrungen des Deckels trägt die in der Mitte befindliche ein aus Glas oder Metall gefertigtes Rohr,

[1]) Annalen d. Physik [4. F.] **19**, **645**.
[2]) Chemiker-Zeitung **27**. 926.



in das der Beckmann'sche kryoskopische Glaszylinder mit Zubehör eingesetzt wird. Zwei der seitlich sitzenden Öffnungen nehmen die beiden Kupferrohre auf, welche den die Verflüchtigung des Äthers bewirkenden Luftstrom in das Kühlgefäss ein-, respektive aus diesem ableiten. Zu diesem Zwecke läuft die erstere der Röhren mit ihrem fast bis auf den Boden reichenden Ende in einen, zahlreiche Löcher enthaltenden Ring aus und steht mit ihrem oberen, rechtwinklig umgebogenen Teile mittels eines T-förmigen Rohrstückes mit einer, konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche in Verbindung. Der dritte Arm des T-Rohres ist an eine Glasröhre angeschlossen, die durch den Stopfen einer mit Äther gefüllten Vorratsflasche bis nahe auf deren Boden geht. Der Luftstrom saugt nun Äther aus dieser heraus und führt ihn mit sich fort in das Kühlgefäss: er sorgt also gleichzeitig für den Ersatz des aus diesem verdunsteten Äthers.

Das andere der — ebenfalls rechtwinklig gebogenen und durch einen Hahn abschliessbaren — Kupferrohre endigt kurz unter dem Deckel und wird mit einer Saugpumpe verbunden. Je nachdem man mit deren Hilfe die Luft rascher oder langsamer das Kühlgefäss durchströmen lässt, kann man den Grad der Abkühlung regulieren, respektive ihn auf einem Punkt konstant erhalten. In der vierten Durchbohrung endlich sitzt ein Thermometer, das die im Kühlgefäss herrschende Temperatur abzulesen gestattet. Jenes ist auch, will man sich eine auszuführende Bestimmung in gewissem Sinne erleichtern, durch ein Glasrohr zu ersetzen, das etwas von dem zur Impfung bestimmten Lösungsmittel enthält.

Der Rührer im Beckmann'schen Zylinder wird auf mechanischem Wege durch Wasserkraft in Tätigkeit gesetzt, indem sich die Drehungen einer gleichfalls auf der Grundplatte befindlichen Turbine mittels Flaschenzugrollen in die auf- und absteigende Bewegung einer Welle umsetzen. An dieser ist der spiralförmig gestaltete Rührer befestigt, der in seinem in die Flüssigkeit tauchenden Teile aus Platin, im übrigen aus Glas besteht.

Vor Ausführung eines Versuches überzeugt man sich von der richtigen Lage des Rührers, der die Wände des Zylinders nicht berühren soll. Erforderlichenfalls stellt man sie mittels der Stellschrauben des Kühlgefässes her. Ebenfalls regulierbar ist die Geschwindigkeit, mit welcher der Rührer sich bewegt, und zwar richtet sie sich einmal nach der der Turbine zufliessenden Wassermenge und ferner nach der



Lage der verstellbaren Übertragung, welche die Turbinenbewegung den Rollen vermittelt.

Handelt es sich um die Bestimmung von Gefrierpunkten, die oberhalb der gewöhnlichen Temperatur liegen, wie zum Beispiel desjenigen des Phenols, so tritt als Kühlmittel Wasser von geeigneter Temperatur an die Stelle des Äthers.

Schliesslich weist der Verfasser noch darauf hin, dass dieses Kryoskop, das von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig geliefert wird, leicht mit den vorgeschlagenen Einrichtungen versehen werden kann, die dazu dienen, den schädlichen Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den Erstarrungspunkt gewisser Lösungen zu beseitigen.

Einen neuen, verbesserten Chronographen beschreiben Robert Ludwig Mond und Meyer Wildermann[1]). Der Apparat, hinsichtlich dessen Einrichtung ich auf die Beschreibung und die Abbildungen im Original verweise, dient zu physikalisch-chemischen, sowie zu physikalischen, physiologischen und metereologischen Untersuchungen.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Über die Wirksamkeit der Reinigung durch Zentrifugieren hat Th. W. Richards[2]) systematische Versuche angestellt, indem er Mischungen von Kristallen salpetersauren Natrons mit kleinen Mengen der Mutterlauge zugesetzter Salpetersäure durch Zentrifugieren und Auswaschen unter Zentrifugieren von einander trennte.

Er zeigte, dass man durch zweimaliges Umkristallisieren, Zentrifugieren und Auswaschen mit wenig Wasser 19999/20000 der vorhandenen Verunreinigung zu entfernen vermag, während man bei der gewöhnlichen Art des Umkristallisierens und Trennens von der Mutterlauge bei zweimaliger Durchführung nur $^9/_{10}$ der Verunreinigung entfernt hätte und selbst nach 6-maliger Wiederholung noch 20-mal so viel Verunreinigung in den Kristallen enthalten ist (respektive ihnen anhaftet) als bei obigem Beispiel des Reinigens mit Hilfe der Zentrifuge.

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie 54, 294.
[2]) The Journal of the American Chemical Society 27, 104.



Der Verfasser beschreibt einige Vorrichtungen, welche die Anwendung dieses Prinzips auch bei ganz kleinen Substanzmengen ermöglichen. Die Angaben von Richards sind in erster Linie für präparatives Arbeiten bestimmt. Selbstverständlich sind sie auch für analytische Arbeiten da von Wert, wo es auf ein Auswaschen in möglichst kurzer Zeit und mit möglichst wenig Waschflüssigkeit ankommt.

Zur Messung sehr tiefer Temperaturen bedient sich James Dewar[1]) eines Thermoelementes aus Neusilber und Platin. Der Verfasser fand den Schmelzpunkt des Wasserstoffs gleich 15,7° (absolute Temperatur).

Die Empfindlichkeit der Platinwiderstandsthermometer ist nach W. Jäger und H. v. Steinwehr[2]) wesentlich grösser als die der Quecksilberthermometer. Es beruht die Ungenauigkeit der letzteren namentlich auf Kaliberfehlern. Die Verfasser heben hervor, dass die Genauigkeit kalorimetrischer Messungen bei Anwendung von Quecksilberthermometern höchstens 1—2 $^0/_{00}$ beträgt, bei Anwendung von Platinthermometern höher gesteigert werden kann.

Als photometrische Lichteinheit schlägt J. Violle[3]) die Lichtmenge vor, die von einer begrenzten Oberfläche eines geschmolzenen Metalls (Silber oder Kupfer) bei dem Siedepunkt ausgesandt wird. Zur Herstellung dieser Temperatur bringt Violle das betreffende Metall im elektrischen Ofen zum Sieden und bringt in die Dämpfe des ersteren eine unten geschlossene Kohlenröhre, die mit dem Metall beschickt ist, dessen Leuchtvermögen die in Rede stehende Lichteinheit darstellt.

Über photochemische Messungsmethoden für klimatologische Zwecke hat John Sebelien[4]) Mitteilungen gemacht, auf die wir hier nur verweisen können.

Über die Analyse des Natriumsuperoxyds berichtet Richard Laseker[5]) und empfiehlt speziell das Verfahren von Grassmann[6]), welches er eingehend beschreibt.

---

1) Proceedings of the Royal Society 1905, A, 76, 316.

2) Verh. d. d. phys. Gesellsch. 5, 353; durch Zeitschrift für physikalische Chemie 51, 252.

3) Comptes rendus 141, 1188.

4) Chemiker-Zeitung 27, 1259.

5) Österr. Chemiker-Zeitung 1906, No. 12; vom Verfasser eingesandt.

6) Vgl. diese Zeitschrift 44, 418.

Über die Anwendung des Silberperoxyds als Oxydationsmittel und die Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten hat R. Kempf[1] interessante Mitteilungen gemacht. Das Silberperoxyd bildet sich nach Marshall[2]) beim Vermischen einer Lösung von Kaliumpersulfat mit einer Silbernitratlösung, wobei voraussichtlich das zuerst gebildete Silberpersulfat nach der Gleichung

$$Ag_2S_2O_8 + H_2O = 2H_2SO_4 + Ag_2O_2$$

zerfällt.

Kempf hat nun gefunden, dass man durch Zusatz kleiner Mengen von Silbersalz zu Alkalipersulfat starke Oxydationswirkungen ausüben kann, auch in solchen Fällen, in denen das Alkalipersulfat allein nicht wirkt. Das Silber wirkt hier katalytisch als Sauerstoffüberträger, indem immer wieder Silberperoxyd regeneriert wird. So lässt sich Benzol leicht zu Benzochinon oxydieren. Oxalsäure, die von mit Schwefelsäure angesäuerter Alkalipersulfatlösung nicht angegriffen wird, wird bei Zusatz einer kleinen Menge eines Silbersalzes quantitativ in Wasser und Kohlensäure übergeführt.

Man kann diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten benutzen, indem man einen Überschuss von Oxalsäure anwendet und nach Verbrauch des Persulfates mit Permanganat zurücktitriert.

Der Verfasser verfährt folgendermafsen. Zu 0,2—0,3 *g* Alkalipersulfat wird ein Überschuss einer $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung (20—30 *cc*) gefügt und dann eine Lösung von 0,2 *g* Silbersulfat in 20 *cc* 10-prozentiger Schwefelsäure hinzugegeben. Nun wird die Mischung zirka 15 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und dann mit einer gegen Oxalsäure eingestellten zirka $^1/_{10}$ normalen Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

Kempf hat diese Methode mit der von v. Baeyer und Villiger[3]) benutzten jodometrischen sowie der von Treadwell[4]) angegebenen Ferrosulfatmethode verglichen und befriedigende Ergebnisse erhalten.

Hinsichtlich der jodometrischen Methode bemerkt Kempf, dass die Ausscheidung des Jods aus der schwefelsauren Jodkaliumlösung zirka

---

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 3963.

2) Journal of the chemical Society **59**, 771.

3) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 853; vergl. auch diese Zeitschrift **41**, 760 und 765.

4) Lehrbuch der analytischen Chemie 1903, II, 487.



24—48 Stunden in Anspruch nimmt, aber um so rascher verläuft, je grösser der Jodkaliumüberschuss ist. Wegen des Einflusses des Luftsauerstoffs auf die Jodwasserstoffsäure muss in verschlossener Flasche gearbeitet werden.

Knecht und Hibbert[1]) haben sich zur Bestimmung des Persulfatsauerstoffs der bereits früher von ihnen[2]) allgemein empfohlenen Titanchloridlösung bedient. Da Persulfatlösung keine orangerote Färbung mit Titanchlorid liefert, muss die Bestimmung indirekt ausgeführt, das heisst, es muss ein Titantrichloridüberschuss zugefügt und dieser mit Ferrisalzlösung zurückgemessen werden. 1,25 *g* Ammoniumpersulfat wurden in Wasser zu 100 *cc* gelöst. Hiervon wurden 20 *cc* mit 50 *cc* Titantrichloridlösung zusammengebracht und dann unter Kohlensäureeinleiten mit Eisenalaunlösung zurücktitriert. Es wurden 89,90 % Ammoniumpersulfat gefunden. Die jodometrische Methode ergab 90,06 %.

Im Anschluss an die obigen Mitteilungen von Kempf erwähnen wir noch seine Versuche über die Oxydation von Ammoniak[3]). Er fasst die Ergebnisse derselben zusammen in folgende Sätze:

1. Alkalipersulfat oxydierte in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat Ammonsalze schon bei gewöhnlicher Temperatur nahezu quantitativ zu Salpetersäure.

2. Bei Abwesenheit von Silbersalzen tritt diese Oxydation nicht ein.

3. Alkalipersulfat oxydiert in alkalischer Lösung freies Ammoniak auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt zu Salpetersäure.

4. (Nach Marshall) Alkalipersulfat oxydiert in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat Ammoniak ausschliesslich zu elementarem Stickstoff.

Über die Anwendung des Titantrichlorids in der volumetrischen Analyse haben Edmund Knecht und Eva Hibbert[4]) im Anschluss an ihre früheren Arbeiten[5]) weitere Mitteilungen gemacht.

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 3324.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 625, siehe auch das folgende Referat.

[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 3966 und 3972.

[4]) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **38**, 3318.

[5]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 625.

Von anorganischen Körpern, zu deren Analyse das Verfahren benutzt werden kann, haben wir das Alkalipersulfat in anderem Zusammenhang in diesem Hefte bereits genannt (S. 631).

Zur Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds lässt sich das Titantrichlorid in der Weise verwenden, dass man dasselbe so lange zusetzt. bis die anfangs eintretende orangerote Färbung, nachdem sie zuerst an Intensität zugenommen hat, wieder ganz verschwunden ist. Dies tritt erst ein, wenn alles Wasserstoffsuperoxyd zerstört ist. Das Titanchlorid muss zu diesem Zweck eisenfrei sein.

Die Bestimmung des Zinns kann auf folgende Weis indirekt erfolgen. Man löst Zinn in Salzsäure (in mit einem Bunsen'schen Kautschukventil geschlossenen Kolben), nimmt einen aliquoten Teil (kalt gemessen) der auf Volum gebrachten Lösung, lässt sie in eine heisse Eisenalaunlösung fliessen (wobei durch den Kolben ein Kohlensäurestrom geleitet wird) und titriert den Eisenoxydüberschuss mit Titantrichlorid.

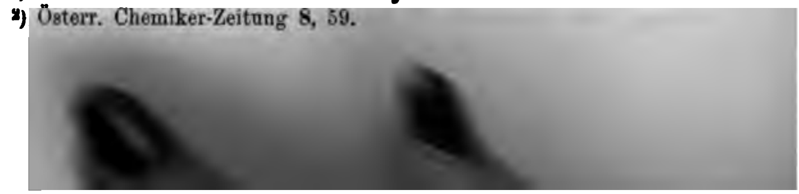
Von organischen Körpern studierten die Verfasser die Bestimmung solcher Farbstoffe, die Leukoverbindungen liefern. Zur Bestimmung des Indigos lässt sich die Methode in der Weise anwenden, dass man reinen Indigo sulfoniert und die mit Wasser verdünnte Säure nach Zusatz eines Überschusses von Seignettesalz im Kohlensäurestrom mit Titantrichlorid titriert. Bei dem unreinen Indigo ist der Endpunkt nicht scharf.

Werden aber nach dem Vorschlag von Grossmann[1]) aus der verdünnten schwefelsauren Lösung unreinen Indigos durch Neutralisieren mit Kalziumkarbonat die Verunreinigungen entfernt, so kann man dann auch bei unreinem Indigo mit dem Verfahren gute Resultate erhalten. Unter Zusatz von Seignettesalz liessen sich ferner mit gutem Erfolge titrieren: Eosin A, Rhodamin B, Pararosanilinchlorhydrat, Pararosanilintrisulfosäure, Kristallviolett, Indoïn, Methylenblau. Tolusafranin gab mit Natriumbitartrat befriedigende, mit Seignettesalz zu hohe Werte.

Gasanalyse. Einen Apparat zur kontinuierlichen automatischen Gasanalyse (Autolysator) hat M. Strache in Gemeinschaft mit Genzken und Jahoda[2]) konstruiert.

Das Gas wird mittels eines Aspirators durch den Apparat, in welchem es enge Glasröhren und Absorptionsgefässe passiert, hindurchgesaugt, und zwar unter konstantem Enddruck.

[1]) Journ. of the soc. of chem. industry 1905.
[2]) Österr. Chemiker-Zeitung 8, 59.

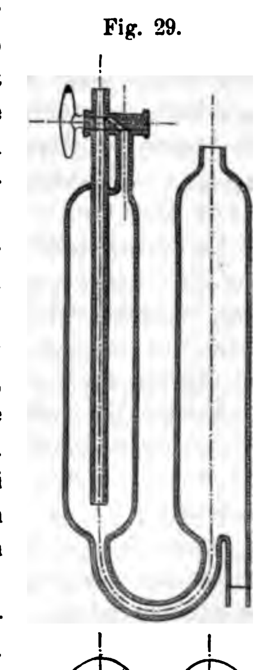


An den Enden der Kapillarröhren befinden sich Differentialmanometer, durch deren Angaben die beim Durchströmen der Röhren eintretende Druckverminderung gemessen wird. Letztere ist nicht sowohl von der Zusammensetzung als von der Menge des nach Passieren der einzelnen Absorptionsgefässe noch übrigen Gases abhängig.

So lässt sich ermitteln, wie viel Prozent des Gases der jeweils vorher absorbierte Bestandteil ausmacht.

Nur der Wasserstoff wird durch die Druckdifferenz beim Strömen des Gases durch eine feine Öffnung bestimmt.

Fig. 29.



Einen verbesserten Apparat zur Gasanalyse nach dem Orsat'schen Prinzip hat J. E. Babb[1]) angegeben. Derselbe enthält 6 Absorptionsröhren und eine Explosionsröhre sowie zwei Niveaugefässe, ein Wasser und ein Quecksilber enthaltendes; letzteres wird zur Absperrung des Gases bei Explosionen verwandt. Ausserdem enthält der Apparat zwei Trockenelement-Batterien, eine Induktionsspirale und ein Sauerstoffreservoir.

Besonders bemerkenswert ist die aus Figur 29 ersichtliche Einrichtung der Asorptionsgefässe, welche die Gase zwingen, in Blasen durch die Absorptionsflüssigkeit in die Höhe zu steigen. Nach vollendeter Absorption wird das Gas bei entsprechender Stellung des Dreiweghahns durch das oben angesetzte enge Rohr und den Hahn zum Austritt gebracht.

Eine ganz ähnliche Einrichtung des Absorptionsgefässes hat Nowicki[2]) angegeben. Bei seiner Anordnung treten die Gase durch eine feine Spitze aus und müssen in einem Schlangenrohr nach oben steigen. Durch die Bewegung des Gases wird in diesem Schlangenrohr von unten immer neues Absorptionsmittel angesaugt. Einige weitere

1) Journal of the americ. chemical society 27, 156.

2) Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 53, 337; durch Stahl und Eisen 25, 1445.



Verbesserungen des Nowicki'schen Apparates hat Moller[1] vorgeschlagen.

Wir können auf dieselben nur hinweisen.

Karl Jung[2]) hat einen völlig automatischen Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von Verbrennungsgasen angegeben.

Durch den Kaminzug selbst wird in dem Apparat Glyzerin, welches ein Messgefäss anfüllt, angesaugt, so dass das Messgefäss sich mit Kamingasen füllt. In dem Augenblick, in welchem 100 *cc* eingetreten sind, öffnet sich ein Ventil, die saugende Wirkung des Kamins hört auf, das Glyzerin füllt das Messgefäss wieder und treibt die abgemessene Gasmenge durch ein Gefäss mit Lauge. Die hierbei unabsorbiert bleibende Gasmenge wird mit einem Hebelwerk automatisch auf einem Papierblatt aufgezeichnet. Wenn sich das Messgefäss wieder gefüllt hat, beginnt der Apparat sein eben geschildertes Spiel von neuem.

Über Bestimmung von Wasserstoff neben Methan durch fraktionierte Verbrennung nach Clemens Winkler hat O. Brunk[3]) Mitteilungen gemacht.

Die Angaben von Charitchkof[4]) dass sich beim Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff, Methan und Sauerstoff über Palladiumasbest eine teilweise Verbrennung des Methans nicht umgehen lasse und deshalb die Winkler'sche Methode zur Bestimmung beider verbrennbaren Gase neben einander nicht anwendbar sei, hat Brunk in tatsächlicher Hinsicht bestätigt gefunden. Er weist aber darauf hin, dass Winkler auch nicht Sauerstoff, sondern Luft anzuwenden empfiehlt.

Unter diesen Umständen erhöht sich aber beim Überleiten des Gasgemischs über den 90° warmen Palladiumasbestfaden die Temperatur des letzteren nicht bis zur Entzündungstemperatur des Methans und dies bleibt völlig unzersetzt. Der Verfasser erhielt unter diesen, nachstehend spezieller präzisierten Bedingungen durchaus befriedigende Werte. Er gibt folgende Regeln:

1. Man verwende zur Untersuchung nicht mehr als 25 *cc* des brennbaren Gasgemisches.

---

1) Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 53, 352; durch Stahl und Eisen 25, 1445.

2) Chemiker-Zeitung 29, 445.

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 16, 695.

4) Vergl. diese Zeitschrift 43, 775.

2. Der zur Verbrennung erforderliche Sauerstoff muss in Form von Luft zugesetzt werden. Nur in dem seltenen Falle, dass die brennbaren Gase sehr stark durch Stickstoff verdünnt sind, ist die Anwendung reinen Sauerstoffs zulässig.

3. Der Palladiumasbest darf durch das unter der Kapillare befindliche Flämmchen nur ganz schwach erhitzt werden.

4. Die Überführung des Gasgemischs hat so langsam zu erfolgen, dass der Asbestfaden nur an dem der Eintrittsstelle des Gases zugewandten Ende in scharfes Glühen gerät.

Aus der Brunk'schen Arbeit sei noch hervorgehoben, dass entgegen den Angaben vieler Bücher das Methan die Absorption von Sauerstoff durch Phosphor nicht hindert, dass dies aber schon durch kleine Mengen dem Methan beigemischter ungesättigter Kohlenwasserstoffe bewirkt wird. Nach dem Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure tritt in solchem Falle die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor immer ein.

V. Macri[1]) ist entgegen den Ausführungen von Brunk der Ansicht, dass doch neben der Wasserstoffverbrennung immer sekundäre Reaktionen herlaufen und sich Kohlendioxyd und Ammoniak bildet. Er empfiehlt deshalb, beide Gase zusammen zu verbrennen und aus der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser beide zu berechnen. Will man beide Gase trennen, so empfiehlt der Autor, das Gas in eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumpermangat zu leiten, durch die der Wasserstoff unangegriffen bleibt.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft haben Nicloux[2]) und Gautier[3]) die Anwendung von Jodsäure empfohlen. Das gleiche Prinzip ist auch von Albert-Levy und Pécoul[4]) angewendet worden. George F. Joubert[4]) weist nun darauf hin, dass sich auch Azetylen der Jodsäure gegenüber reduzierend verhält, so dass man, ehe man aus einer auftretenden Jodausscheidung bestimmt auf Kohlenoxyd schliessen darf, sich immer erst überzeugen muss, ob nicht Spuren von Azetylen zugegen sein können.

Auf diese Wirkung des Azetylens hat übrigens auch schon Gautier an der oben zitierten Stelle hingewiesen.

---

1) L'industria chimica 6, 285; durch Chemisches Zentralblatt 75, II, 1337.
2) Vergl. diese Zeitschrift 42, 768.
3) Vergl. diese Zeitschrift 48, 698.
4) Comptes rendus 141, 1238.

Zur Bestimmung des Schwefels in Leuchtgas schlägt B. Calkins[1]) vor, das Gas durch eine mit platiniertem Asbest oder Bimsstein beschickte, im Verbrennungsofen erhitzte Röhre zu leiten[2]) und den gebildeten Schwefelwasserstoff in zwei Waschflaschen mit ammoniakalischer Kadmiumlösung aufzufangen.

Der Inhalt der Waschflaschen wird in einem geräumigen Becherglas mit viel starker Salzsäure versetzt und unter Zusatz von Stärkelösung bis zur bleibenden Bläuung mit Jod titriert.

Wenn man das Schwefelkadmium erst abfiltriert und dann mit Salzsäure versetzt und titriert, so umgeht man die Bildung der grossen Menge von Chlorammonium.

Die Bestimmung von Benzoldampf im Leuchtgas erörtert Otto Pfeiffer[3]) in ausführlicher Weise. Er benutzte im Prinzip die von Harbeck und Lunge[4]) angegebene Methode, nach welcher das zu untersuchende Gas durch ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure geleitet wird. Das gebildete Dinitrobenzol extrahiert man, nachdem die überschüssige Säure abgestumpft worden ist, alsdann mit Äther und wägt nach dem Verdampfen desselben den Rückstand. Abweichend von diesem Verfahren, welches also von einem strömenden Gasvolumen ausgeht und infolgedessen gewisse Nachteile mit sich bringt, verwendet der Verfasser ein ruhendes Gasvolumen. Die erhaltenen Resultate waren zunächst nur bei der Untersuchung reinen Benzols zufriedenstellend, während bei derjenigen von Leuchtgas Korbuly[5]) höhere Zahlen als nach der Methode von Harbeck und Lunge fand. Die Erklärung für diese Erscheinung liegt in einer gelb gefärbten Verunreinigung des Dinitrobenzols, welche zugleich mit diesem gebildet wird und durch Behandlung mit Blutkohle zu entfernen ist. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurden nun Werte erzielt, welche sowohl unter sich als auch mit den nach der volumetrischen Benzoldampfbestimmung von O'Neill[6]) gefundenen übereinstimmen.

1) Journal gaslight 57, 37; durch Chemiker-Zeitung 29, R. 47.
2) Unsere Quelle sagt „es in dieser Röhre verbrennen".
3) Chemiker-Zeitung 28, 884.
4) Zeitschrift f. anorg. Chemie 16, 41 (1898); vergl. diese Zeitschrift 39, 239 u. 240.
5) Inaugural-Dissertation, Zürich 1902.
6) Journal of the americ. chemical society 25, 503 (1903); auch Böckmann-Lunge. 5. Aufl., 2. Bd., S. 564.



Nach den Angaben des Verfassers kann nun seine Methode dadurch vereinfacht werden, dass man das gebildete Dinitrobenzol nicht durch Wägung, sondern durch Titration mit Zinnchlorür feststellt, welcher folgende, von Limpricht[1]) angegebene Reaktion zu Grunde liegt:

$$NO_2 + 3\,Sn\,Cl_2 + 6\,H\,Cl = NH_2 + 3\,Sn\,Cl_4 + 2\,H_2O.$$

Die praktische Ausführung der Analyse gestaltet sich nach dem Vorschlage des Verfassers folgendermafsen: Ein etwa $^1/_2\,l$ fassender Scheidetrichter, dessen Inhalt genau ausgemessen ist, und dessen Glasstopfen und Hahn behufs besserer Dichtung mit je einem Tropfen Schwefelsäure befeuchtet sind, wird umgekehrt in vertikaler Lage an einem Stativ befestigt. Bei abgenommenem Stopfen leitet man während einiger Minuten das zu prüfende Gas mittels eines Schlauches durch die Hahnröhre in den Trichter und verschliesst darauf seine beiden Mündungen. Nachdem der Zuleitungsschlauch entfernt ist, wird einen Augenblick lang der Hahn geöffnet und damit das eingeschlossene Gasvolumen unter den Druck der Atmosphäre gebracht, welcher gleichzeitig mit der Temperatur zu messen ist. Sodann werden 2 *cc* eines aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und roter, rauchender Salpetersäure bestehenden Gemisches in das Trichterrohr und aus diesem bei vorsichtig geöffnetem Hahn in den Trichter gefüllt, auf dessen Wandung die Flüssigkeit gut verteilt werden muss. Nachdem sich nach Verlauf einer halben Stunde die Nitrierung des Benzols vollzogen hat, fügt man 30 *cc* einer gesättigten Sodalösung durch die Mündung des Trichters zu dessen Inhalt und stumpft nach dem Mischen, wenn notwendig, die Säure vollständig ab. Jetzt ist das Gemisch mit Salzsäure schwach anzusäuern — die orangerote Farbe des ersteren geht dabei in eine weissgelbe über — und die vorhandene Kohlensäure durch Schütteln möglichst zu entfernen. Alsdann wird der Trichterinhalt zweimal mit je 50 *cc* Äther extrahiert und die ätherische Lösung in einem Kölbchen mit 1 *g* scharf getrockneter Pottasche und $^1/_2\,g$ feiner Blutkohle während mehrerer Stunden behandelt. Hierauf filtriert man die Flüssigkeit in einen Mafskolben von 200 *cc* Inhalt und verjagt nach dem Auswaschen des Filters mit Äther diesen auf dem Wasserbade. Der Rückstand (das Dinitrobenzol) wird mit 10 *cc* Alkohol und 10 *cc* einer salzsauren Zinnchlorürlösung, welche in 1 *l* 150 *g* Zinn enthält, auf dem Wasserbade 10 Minuten lang erwärmt und der Kolben mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 35 (1878); diese Zeitschrift **17**, 504.

destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt; in 20 *cc* der Flüssigkeit, das heisst in $^1/_{10}$ der ursprünglichen ätherischen Lösung, titriert man alsdann mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator die Menge des unzersetzten Zinnchlorürs zurück. Um diejenige des angewandten Zinnchlorürs zu erfahren, werden 10 *cc* der erwähnten Lösung genau in derselben Weise mit Alkohol etc. behandelt und schliesslich mit Jodlösung titriert. Die Differenz der bei beiden Titrationen verbrauchten Kubikzentimeter, multipliziert mit $10 \times 0{,}0014$, gibt das Gewicht des erhaltenen Dinitrobenzols an. Um dieses nun in Volumprozente Benzoldampf umzurechnen, bedient man sich folgender Formel:

$$= g \cdot 0{,}4643 \cdot 279{,}2 \frac{(273 + t) \cdot 760}{273\, b} \cdot \frac{100}{J} = \frac{36090}{J} \cdot g \cdot \frac{273 + t}{b}$$

in welcher bedeutet:

g das Gewicht des gefundenen Dinitrobenzols,

J den Inhalt des Scheidetrichters,

die Zahl 0,4643 die einem 1 *g* Dinitribenzol entsprechende Gewichtsmenge Benzol,

die Zahl 279,2 die Anzahl Kubikzentimeter Dampf, welche 1 *g* Benzol bei 0° C. und 760 *mm* Druck liefert,

t die Temperatur,

b den Druck,

welche während der Ausführung des Versuchs herrschten.

Über die Bestimmung des Hundertpunktes der Ventzke'schen Skala von Saccharimetern hat O. Schönrock[1]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, die sich einerseits mit der Umrechnung von Kreisgraden in Ventzkegrade und andererseits namentlich mit dem Einfluss der Lichtfarbe auf die Saccharimeterablesung beschäftigt. Der Verfasser geht von der Definition des Hundertpunktes der Ventzkeskala aus, wie sie die 3. Versammlung der internationalen Kommission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchung in Paris 1900 festgestellt hat: Der Hundertpunkt der Saccharimeter wird erhalten, indem man die Normalzuckerlösung, welche bei 20° C. in 100 *cc*[2]) 26 *g* reinen Zucker,

---

[1]) Zeitschrift des Vereins d. deutsch. Zucker-Industrie **54**, 521; durch Beibl. z. d. Ann. d. Physik **28**, 1266.

[2]) 100 *cc* gleich dem Volumen von 100 *g* Wasser von 4° im luftleeren Raum oder auch gleich dem Volumen von 99,717 *g* Wasser von 20° in Luft mit Messinggewichten gewogen.



in Luft mit Messinggewichten gewogen, enthält, bei 20° im 20 *cm*-Rohr im Saccharimeter polarisiert, dessen Quarzkeilkompensation ebenfalls die Temperatur von 20° C. haben muss.

Die Hauptresultate seiner Arbeit fasst Schönrock folgendermafsen zusammen:

»1. Die Drehungsdifferenzen für Zuckerlösungen verschwinden für verschiedene Beobachter und verschiedene weisse Lichtquellen erst, wenn das Licht durch eine 1,5 *cm* dicke Schicht einer 6-prozentigen Kaliumdichromatlösung in Wasser gereinigt wird. Die Benutzung dieses Absorptionsmittels sollte daher in die Definition des Hundertpunktes der Ventzke'schen Skala aufgenommen werden.

2. Unter Zugrundelegung der Herzfeld'schen Beobachtungen ergibt sich, dass eine Quarzplatte von 100° Ventzke spektral gereinigtes Natriumlicht um 34,657 Kreisgrade bei 20° C. dreht.

3. Liefert bei der Untersuchung im Saccharimeter eine Substanz für verschiedenes Licht verschiedene Drehungswerte, so kann dies nur von der verschiedenen Rotationsdispersion der Substanz und des Quarzes herrühren.

4. Der dem Hundertpunkt entsprechende Drehungswert w nimmt mit wachsender Temperatur zu nach der Gleichung:

$$w_t = w_{20} + w_{20}\,(t - 20) \,.\, 0{,}000148.$$

5. Die Drehungswerte von Quarzplatten im Saccharimeter sind von der Temperatur unabhängig, falls Quarzplatte und Keilkompensation gleiche Temperatur besitzen.

6. Dreht angenähert normale Zuckerlösung bei 20° C. in einem Saccharimeter von 20° um s_{20}° Ventzke und bei t° in demselben Saccharimeter von t° um s_t, so ist

$$s_{20} = s_t + s_t \,.\, 0{,}000609\,(t - 20).$$

7. Der in Kreisgraden gemessene Drehungswinkel der Normalzuckerlösung (welche im Saccharimeter bei 20° C. unter Benutzung von weissem Licht mit Chromatlösung der Definition gemäfs 100° Ventzke ergibt), für spektral gereinigtes Natriumlicht bei 20° C. ist um 0,010 Kreisgrade grösser als der entsprechende Drehungswinkel der Normalquarzplatte von 100° Ventzke bei 20°.

8. Bei allen genaueren Zuckeranalysen sollten nur solche Beobachtungsrohre verwendet werden, die erst nach Verschluss mit beiden Deckplatten das Einfüllen der Lösung gestatten.

3. Die im Saccharimeter mit Keilkompensation gemessene [illegible] der Formaldehydlösung ist für [illegible] [illegible] grösser als für Naturmilch.

Über eine Farbenskala zum Arbeiten mit Nessler's Reagens hat H. [illegible] [illegible][1] einige Mitteilungen gemacht.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Trink- und Abwässern, welche gewöhnlich nach der sogenannten Methode von Miller[2] und Wanklyn[3] auf kolorimetrischem Wege mittels Nessler'schen Reagenses ausgeführt wird, ist mit einigen Misständen verknüpft, welche ihre Ursache in dem genannten Reagens haben. Einmal [illegible] zwar namentlich, sobald zahlreiche Analysen vorliegen, [illegible] an einem mit völlig ammoniakfreiem destillierten Wasser [illegible] deshalb mit etwas grossen Kosten verbunden, und ferner erfordert die Notwendigkeit, die Vergleichslösungen sehr oft neu herzustellen, viel Zeit und Arbeit. Aus diesem Grunde unternahm der Verfasser [illegible] gewisser Metallsalze auf ihre Tauglichkeit, Vergleichslösungen zu liefern. [illegible] die Farbenskala, welche die Lösungen verschiedener Salze und von wechselnder Konzentration zeigen, mit denen, welche durch Nessler's Reagens und Lösungen von bestimmtem Ammoniakgehalt hervorgerufen werden. Ferner wurde auch die Haltbarkeit der Salzlösungen geprüft, da eine möglichst grosse Beständigkeit sowohl der konzentrierten als verdünnten, als weitere Bedingung gestellt werden musste. Lösungen von Ferrocyankalium, Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Ferrichlorid, Bismarckbraun sowie Mischungen derselben mussten als nicht zweckentsprechend verworfen werden, während eine Lösung von Ferrinitrat zufriedenstellendere Resultate ergab. Zur Herstellung dieser Lösung erwärmt man in einer Porzellanschale [illegible] g Eisen (Nägel oder Drahtstifte) mit 50 cc konzentrierter Salpetersäure und [illegible] cc Wasser auf 50—60° C., bringt die Lösung in ein Messgefäss von 250 cc Inhalt, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, filtriert die Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter und verdünnt 10 cc derselben auf 500 cc.

Werden nun von dieser, 2,5 g im Liter haltenden Lösung, die in nachstehender Tabelle angegebenen Kubikzentimeter auf 50 cc mit Wasser

[1] Chemiker-Zeitung 29, 1264.

[2] Journal of the Chemical Society 1865 (2. Ser. 3, 117); vergl. auch diese Zeitschrift 4, 459 (1865).

[3] J. A. Wanklyn, Analyse des Wassers. (Übersetzt von H. Borchert 18[illegible]).

verdünnt, so zeigen die Färbungen dieser Flüssigkeiten gute Übereinstimmung mit solchen, die mit Nessler's Reagens und Lösungen von dem gleichfalls verzeichneten Ammoniakgehalt hergestellt wurden.

	Verdünnung auf 50 *cc* Wasser					
	cc	*cc*	*cc*	*cc*	*cc*	*cc*
Nessler's Ammoniaklösung mit 0,01 *g* in 1000 *cc* . . .	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Ferrinitratlösung mit 2,5 *g* in 1000 *cc*	0,1	10,0	17,0	22,0	27,0	32,0

Die Ferrinitratlösung besitzt leider den Nachteil, dass sie sich binnen 4—5 Wochen zersetzt und dann erneuert werden muss. Zu bemerken ist noch, dass es für sämtliche Analysen genügt, einmal eine Vergleichstabelle anzufertigen, sobald das Nessler'sche Reagens[1]) stets genau in gleicher Weise dargestellt wird. Ist dies jedoch nicht der Fall und will man den Fehler nicht korrigieren, so ist es rätlich, für je eine Reihe mehrerer Analysen stets eine neue Vergleichs-Skala aufzustellen.

Der Verfasser kam schliesslich auf den Gedanken, die Vergleichslösungen durch Gläser von blassrotbrauner Farbe zu ersetzen, welche in einer Grösse von 40—50 *mm* im Quadrat und Dicke von 2,5 *mm* in wechselnder Anzahl auf einander gelegt wurden und recht gute Resultate lieferten. Zur bequemeren, gleichzeitigen Beobachtung des zu prüfenden Wassers und der Vergleichsgläser benutzt der Verfasser einen kleinen Apparat, bezüglich dessen Einrichtung auf die Skizze in der Original-Arbeit verwiesen sei.[2])

Zwei bewährte Formen der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe, von denen eine eine Hubpumpe ist und die Aufsammlung des ausgepumpten Gases gestattet, die andere die Anwendung einer Hilfspumpe erfordert und fast oder auch (mit einer geringen Modifikation) ganz automatisch arbeitet, beschreibt Alfred Stock[3]). Wir müssen uns mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

Ein Differential-Aräopyknometer rührt von H. Rebenstorff[4]) her und wird von ihm zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von

---

[1]) W. Kubel, Anleitung zur Untersuchung von Wasser. II. umgearb. Aufl., Ferd. Tieman, 1874, S. 142.

[2]) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **17**, 276.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 2182.

[4]) Chemiker-Zeitung **28**, 889.

Flüssigkeiten in solchen Fällen empfohlen, in denen die vorhandene Menge des Untersuchungsobjektes für die Benutzung eines Aräometers nicht ausreicht oder das Arbeiten mit dem Pyknometer umgangen werden soll. Wie schon der Name andeutet, stellt der vorliegende Apparat eine Kombination eines Pyknometers mit einem Aräometer dar. An den unteren Teil des Schwimmkörpers eines solchen ist ein zirka 30 cc fassendes Pyknometer angeschmolzen, welches zur Aufnahme der zu prüfenden Flüssigkeit bestimmt ist und zum Eingiessen derselben seitlich einen mit Glasstopfen zu verschliessenden Tubus besitzt. Unterhalb des Pyknometerbodens ist der zur Erhaltung des stabilen Gleichgewichts notwendige Beschwerungskörper angebracht. Dieser ist mit einem Haken versehen, an welchen in gewissen Fällen Gewichte angehängt werden können.

Nachdem das Pyknometer mittels eines kleinen Trichters oder einer Pipette gefüllt worden ist, setzt man es der Einwirkung eines »Temperierbades« aus, das heisst man taucht es während kurzer Zeit in Wasser von 15° C. oder etwas niedrigerer Temperatur, welches den Pyknometer-Inhalt auf eine solche von annähernd 15° C. bringen soll. Sodann setzt man den Apparat in Wasser ein, welches genau 15° C. besitzt, und liest, wie üblich, an der Skala der Spindel das spezifische Gewicht ab. Liegen sich leicht verflüchtigende Flüssigkeiten vor, so kühlt man durch einige Tropfen derselben das Pyknometer ab und ermittelt darauf, ohne ein Temperierbad zu benutzen, das spezifische Gewicht durch Einsenken des Apparats in Wasser von 15° C. Es haben nämlich Versuche, welche namentlich mit Äther angestellt wurden, gelehrt, dass eine einige Grade unter 15° C. liegende Temperatur ein weniger falsches Resultat hervorruft, als eine diese Grenze etwas übersteigende. Übrigens sind die Fehler, welche durch Abweichungen der Temperatur der im Pyknometer befindlichen Flüssigkeit und des Wassers von der Messtemperatur 15° C. entstehen, abhängig von der Grösse dieser Temperaturdifferenz und der Natur der betreffenden Substanz. Während zum Beispiel hinsichtlich verdünnter und konzentrierterer wässriger Lösungen bei durchaus nicht so unerheblichen Unterschieden in der Temperatur eine dem wahren Wert sehr nahe liegende Zahl erzielt wird, indem sich jene Differenzen teilweise gegen einander aufheben, vergrössert sich der Fehler bei Anwendung von Äther. Handelt es sich um eine Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht zwischen 1,9 und 2 liegt, so gibt das Aräopyknometer den betreffenden Wert ohne weiteres bis mindestens

auf 0,001 genau an. Beträgt indessen das spezifische Gewicht weniger als 1,9, so ragt der Apparat mit einem Teil seines Schwimmkörpers aus dem Wasser heraus, so dass eine Ablesung der Skala nicht mehr stattfinden kann. Um diese zu ermöglichen, dienen 4 Gewichtsstücke (0,8 *g*, 0,4 *g*, 0,2 *g* und 0,1 *g*), welche in einer solchen Kombination an den erwähnten Haken zu hängen sind, dass der Apparat wieder bis zu einer gewissen Tiefe untersinkt. Subtrahiert man von der abgelesenen Zahl die Summe der angehängten Gewichte, so ist in der Differenz das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit gegeben.

Um die Auswahl der hinzuzufügenden Gewichte zu erleichtern, sind an dem Schwimmkörper des Aräopyknometers einzelne mit Anhaltspunkten versehene Marken verzeichnet. In Fällen übrigens, in denen das gesuchte spezifische Gewicht annähernd bekannt ist, ergibt sich durch eine einfache Rechnung das anzuhängende Gewicht, indem man den unteren Grenzwert für das betreffende spezifische Gewicht von 1,9 abzieht. Für dünne Salzlösungen zum Beispiel, bei denen jene Zahl 1 beträgt, ist das Beschwerungsgewicht 1,9—1 = 0,9, also die Kombination 0,8 + 0,1 der vorhandenen Gewichte zu verwenden.

Bestimmungen, welche gleichzeitig mit einem Pyknometer und dem Aräopyknometer ausgeführt wurden, lieferten Resultate, welche in der vierten Dezimale um eine geringe Grösse von einander abwichen.

Unter Berücksichtigung des Aräopyknometers bespricht endlich der Verfasser die Angaben der Tabellen, welche die den gefundenen spezifischen Gewichten entsprechenden Mengen an gelöster Substanz aufführen. Sind zunächst die in der Tabelle angegebenen spezifischen Gewichte bei einer anderen als 15 ° C. betragenden Temperatur genommen, so ist an der experimentell gefundenen Zahl eine Korrektur anzubringen, welche sich aus dem Ausdehnungskoëffizienten der zu untersuchenden Flüssigkeit und der zwischen 15 ° C. und der Versuchstemperatur herrschenden Differenz berechnet. Je nachdem nun die Temperatur über oder unter 15 ° C. liegt, ist das Produkt aus den genannten Werten vom festgestellten spezifischen Gewicht zu subtrahieren, beziehungsweise zu diesem zu addieren.

Ferner ist zu beobachten, ob die spezifischen Gewichte der Tabellen sich auf Wasser von 15 ° C. oder 4 ° C. beziehen. Ist letzteres der Fall, so muss die abgelesene Zahl mit dem Faktor 0,99913 multipliziert werden.

Diese Korrekturen sind jedoch nur unter der Voraussetzung richtig. dass die in den Tabellen enthaltenen spezifischen Gewichte mittels eines Pyknometers ermittelt wurden, dessen Wägungen ohne Berücksichtigung des Luftdrucks ausgeführt worden sind. Waren sie indessen auf den luftleeren Raum bezogen, so errechnet sich aus dem mit dem Aräopyknometer bestimmten spezifischen Gewicht (d) das tatsächlich anzuwendende (d_1) nach folgender Formel:

$$d_1 = 0{,}9988\,d + 0{,}0012.$$

Einen neuen elektrischen Ofen hat John A. Harker[1]) angegeben. Der wesentlichste Teil desselben ist ein Rohr aus dem die Elektrizität leitenden Material, wie es bei den Nernstlampen benutzt wird. Dieses Rohr wird vermittelst eines Widerstands in einen Strom von 100—500 Volt Spannung eingeschaltet. Es ist in ein mit Nickeldraht umwundenes Porzellan- oder Tonrohr konzentrisch eingesetzt. Der Zwischenraum ist mit Zirkonerde ausgefüllt. Durch die Nickelwindungen wird ein elektrischer Strom geleitet. Das so erhitzte Aussenrohr dient als Wärmemantel.

Im Innenrohr ist eine sehr konstante Temperatur zu erhalten. Der Verfasser bestimmte mit dem Ofen den Schmelzpunkt des Platins und fand ihn niedriger als sonst angegeben wird, nämlich 1710^{0}.

Ein Bad zur Erzielung konstanter niedriger Temperaturen hat A. Given[2]) konstruiert. Es ist hauptsächlich dazu bestimmt, Pyknometer und dergleichen auf die (in Amerika häufig nicht ganz leicht einzuhaltende) Temperatur von 15^{0} C. zu bringen und bei derselben zu erhalten.

Ein auf vier Metallfüssen stehender Kupferkasten ist an den senkrechten Wänden mit einem Mantel von galvanisiertem Eisen umgeben. Der Zwischenraum ist mit Asbest ausgefüllt. Oben ist er mit einem (die Wärme schlecht leitenden) Holzdeckel geschlossen.

Der Kasten wird mit Wasser gefüllt. Er hat etwa in der Mitte der Höhe eine siebförmige horizontale Platte, die dazu dient, die einzustellenden Gefässe zu tragen. In den Wasserraum ragt noch von oben hinein ein etwa ein Drittel des Badinhaltes ausmachender Eiskasten, der bis fast auf den Boden des Bades geht; weiter ein Thermometer und ein empfindlicher Thermoregulator, der mit Methylalkohol

---

[1]) Proceedings of the Royal Society 1905 A **76**, 235; durch Journal of the chemical Society **88**, 2, 798.

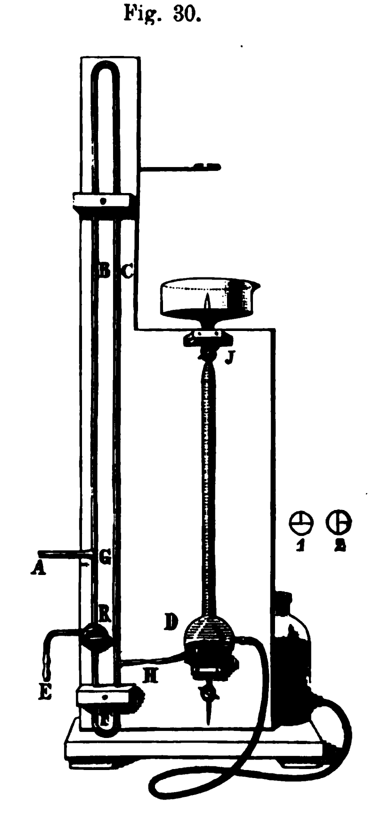
[2]) The Journal of the American chemical society **27**, 1519

oder besser mit Toluol gefüllt ist. Unter dem Boden des Bades ist eine Gasflamme angebracht. Zum Mischen des Wassers leitet man einen Luftstrom in dasselbe. Man füllt beim Inbetriebsetzen des Bades den Eiskasten mit Wasser und Eisstücken, legt auch auf den mittleren Kupferboden des Bades ein grosses Stück reinen Eises und beobachtet das Thermometer. Wenn eben die Temperatur unter den gewünschten Punkt sinkt, nimmt man das Eisstück weg und entzündet die Flamme.

Bei richtig eingestelltem Regulator hält sich so auch bei sehr heissem Wetter die Temperatur sehr gut konstant.

Ein Apparat zum Auffangen des Stickstoffs bei der Bestimmung desselben nach Dumas, den R. Marquis[1]) angegeben hat, ist in Figur 30 dargestellt. Der Apparat ermöglicht, die letzten Reste von Luft, die das Kupferoxyd hartnäckig festhält, dadurch zu entfernen, dass man das Verbrennungsrohr abwechselnd evakuiert und mit Kohlensäure füllt, und vermeidet doch die Möglichkeit von Stickstoffverlusten durch den bei solchen Apparaten notwendigen Dreiweghahn, indem letzterer während der eigentlichen Bestimmung mit Quecksilber von dem Stickstoffstrom abgesperrt wird.

Fig. 30.



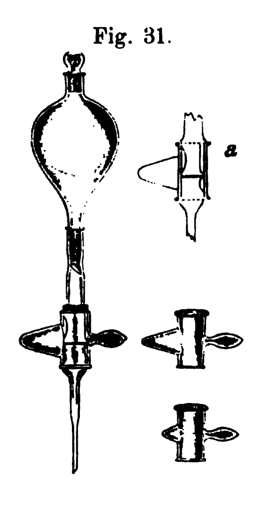
B C F G ist ein über 80 *cm* langes Doppelrohr, das bei R einen Dreiweghahn besitzt, der gestattet, durch das Rohr E die Verbindung mit der Luftpumpe herzustellen, deren Wirkung an dem aus D durch H nach C steigenden Quecksilber gemessen werden kann. A führt zu dem Verbrennungsrohr. Um den Apparat genau in dessen Achse einstellen zu können, ist das ganze Brett, an dem er befestigt ist, mittels einer Schraube auf und ab verschiebbar. D ist das mit Kalilauge gefüllte Mess-

[1]) Bulletin de la soc. chim. de Paris (3. Serie) **29**, 780.

rohr mit Niveaugefäss. Nach Verbindung mit dem Verbrennungsrohr bringt man R in die Stellung 1 und erzeugt ein Vakuum. Wenn das Quecksilber in C noch mehr steigt, schliesst man R und entwickelt aus einer an das Verbrennungsrohr angeschlossenen Röhre mit Natriumbikarbonat Kohlensäure. Diese entweicht rasch nach D. Man wiederholt nun das Evakuieren und Kohlensäureeinleiten, bis letztere luftfrei ist.

Die mitgeführte Luft treibt man bei hoch gestelltem Niveaugefäss durch J aus. Man bringt nun, nachdem nochmals evakuiert ist, R in die Stellung 2 und lässt das Quecksilber über R steigen. Ehe es A erreicht hat, schliesst man R ab. Nun führt man die Verbrennung aus und treibt den Stickstoff schliesslich durch Kohlensäure nach D. Die Gase nehmen den Weg A G B C H D. Zwischen dem Verbrennungsrohr und dem Rohr mit Natriumbikarbonat ist ein Waschfläschchen mit konzentrierter Schwefelsäure eingeschaltet, um das aus dem Bikarbonat stammende Wasser und etwaige Ammoniakspuren zurückzuhalten.

Fig. 31.



Eine automatische Messpipette wird von der Firma Georg Schmidt u. v. d. Eltz[1]) in Schmiedefeld in Thüringen hergestellt.

Dieselbe ist in Figur 31 abgebildet.

In einer auf der einen Seite mit einer Handhabe, auf der anderen Seite mit einer Erweiterung von genau justiertem Inhalt (dem eigentlichen Messgefäss) versehenen, drehbaren Glashülse steckt ein mit zwei schrägen Bohrungen versehener Hahnschlüssel, der sich nach oben und unten in ein Glasrohr fortsetzt. Das untere dient zum Abfluss, das obere zum Zufluss der zu messenden Flüssigkeit, die sich in einem durch Schliff oder Gummischlauch mit diesem Rohre verbundenen Kugelrohr befindet. Dreht man die Hülse so, wie die Figur 31 zeigt, so füllt sich das Messgefäss von oben. Dreht man um 180°, so entleert es sich nach unten.

Zu einem Hahnschlüssel kann man mehrere Messhülsen benützen, zum Beispiel eine zu 1, eine zu 5, eine zu 10 *cc*.

[1]) Chemiker-Zeitung **27**, 898.

Sicherheitspipetten zum Ansaugen von Flüssigkeiten, die wie Brom unangenehme Dämpfe geben, empfiehlt B. M. Mukerjee[1]).

Dieselben sind in den Figuren 32 und 33 abgebildet und ohne weiteres verständlich. Die Absperrflüssigkeit ist Wasser. V in Figur 32 ist ein Ventil.

Ein neuer Trockenapparat, der von Fr. Bolm[2]) besprochen wird, ist als eine Modifikation des von dem Verfasser bereits früher in dieser Zeitschrift[3]) beschriebenen anzusehen und dient gleich ihm vorzugsweise zum Reinigen und Trocknen des bei der Elementaranalyse verwendeten Sauerstoff- und Luftstromes. Für beide Gasarten besitzt der vorliegende Apparat nur ein System folgender Vorrichtungen. Ein zylindrisches, an seinem unteren Teile mit einer Einschnürung und am oberen mit einem kurzen Ansatzrohr versehenes Glasgefäss trägt einen innen hohlen Aufsatz, welcher innerhalb des Zylinders in eine beinahe bis auf seinen Boden reichende Röhre ausläuft. Zwei Stutzen, von denen der eine an den mit Sauerstoff, der andere an den mit Luft gefüllten Gasometer angeschlossen ist, münden nun in jenen Aufsatz ein und stehen mit einem Zweiweghahn in Verbindung, sodass man durch entsprechende Drehung desselben mittels eines Handgriffs abwechselnd Luft oder Sauerstoff in den Zylinder eintreten lassen kann.

Fig. 32.

Fig. 33.

Auf der Einschnürung desselben liegt ein mit Glasperlen oder -Stücken versehenes Bleisieb. Darüber befindet sich eine Lage Watte, auf welche eine solche von gekörntem Natronkalk folgt, die beinahe bis zur Höhe des erwähnten Rohres reicht und mit einer geringen Menge

1) Chem. News 89, 161.
2) Chemiker-Zeitung 27, 1037.
3) Diese Zeitschrift 38, 289.

gekörnten, kalzinierten Chlorkalziums überschichtet ist. Der unterhalb der Einschnürung befindliche Raum des Zylinders wird mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. An den oberen Stutzen, aus welchem das gereinigte und getrocknete Gas entweicht, schliesst sich ein mit Natronkalk und Chlorkalzium beschicktes Schlangenrohr an, wie es bereits bei dem älteren, oben erwähnten Apparate beschrieben ist.

Eine Schüttelhülse zur Azidbutyrometrie empfiehlt G. Ambühl[1]). Dieselbe ist ein Weissblechzylinder, der einen Einsatz mit vier zylindrischen Fächern zur Aufnahme je eines Butyrometers hat.

Dieselben werden unten durch einen verschiebbaren Boden mit Messingspiralfeder und oben durch einen gemeinsamen Deckel mit Bajonettverschluss festgehalten.

Die Hülse bietet folgende Vorteile. 1. Zeitersparnis, da nicht jeder einzelne Apparat geschüttelt werden muss. 2. Schutz der Hand gegen die Reaktionswärme bei Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf das Wasser der Milch. 3. Schutz gegen etwaiges Austreten der Schwefelsäure beim Zerbrechen eines Apparates oder bei Undichtwerden des Stopfens.

Ein selbstzündender Bunsenbrenner, den Herm. Schimmel[2]) konstruiert hat, zeichnet sich durch geringen Gasverbrauch aus.

Parallel mit der Brennerröhre eines Bunsen'schen Brenners läuft, von ihrem unteren Teile abzweigend, ein zweites, enges Rohr, welches nicht ganz bis zur Höhe der Brennerröhre reicht. Die Mündung dieser Nebenleitung trägt eine Platinmohrpille, welche durch ein kleines Dach gegen überschäumende Flüssigkeiten etc. geschützt ist. An der Verzweigungsstelle beider Rohre ist ein Zweiweghahn angebracht, welcher in der einen Endstellung dem Gase nur den Zugang zu der kürzeren Röhre gestattet; sobald dasselbe — diese durchströmend — mit dem Platinschwamm in Berührung kommt, tritt Entzündung ein. Dreht man den Hahn in die Mittelstellung, so wird, bevor diese erreicht ist, ein Teil des Gases zugleich in das Brennerrohr geleitet und entzündet sich an der Flamme der Nebenleitung, welche erlischt, sobald sich der Hahn endgiltig in der Mittelstellung befindet. Steht endlich der Hahn in der anderen Endstellung, so ist das Gas von beiden Leitungen abgesperrt. Die Platinmohrpille behält jahrelang ihre Wirksamkeit und ist im übrigen leicht auszuwechseln.

[1]) Chemiker-Zeitung **28**, 1126.
[2]) Chemiker-Zeitung **27**, 1037.



Der Brenner wird von der Firma Julius Schober, Berlin in den Handel gebracht.

Auf die Angreifbarkeit des Glases als Fehlerquelle bei Stickstoff- und Ammoniakbestimmungen macht Eduard Jalowetz[1]) aufmerksam und warnt vor der Benutzung von Destillationsaufsätzen und Kühlröhren, die an das Destillat Alkali abgeben.[2])

Zur Titerstellung von Permanganatlösungen empfiehlt C. Lang[3]) die Anwendung von arseniger Säure, deren Lösung unveränderlich haltbar ist. Die Reaktion verläuft nur sehr langsam bis ganz zum Schluss. Durch Zusatz einer kleinen Menge eines Chlorids, Bromids oder Jodids (am besten 0,5 *cc* einer $^{n}/_{100}$-Bromkaliumlösung) als Katalysator zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Arsentrioxydlösung kann man aber bewirken, dass die Reaktion rasch zu Ende verläuft. Die Titration wird in der Siedehitze vorgenommen.

Auf dieses Prinzip hat der Verfasser auch eine Braunsteinbestimmungsmethode gegründet.

Man löst die abgewogene arsenige Säure in 70-prozentiger Schwefelsäure, fügt Braunstein hinzu, kocht. bis dieser ganz gelöst ist, verdünnt mit Wasser, bringt 0,5 *cc* Bromkaliumlösung von oben angegebener Stärke hinzu und misst den Überschuss an arseniger Säure mit Permanganatlösung zurück.

---

1) Allgemeine Zeitung für Bierbrauerei und Malzfabrik. 1904 Mai; durch Chemisches Zentralblatt **75**, II, 1068.

2) Vergl. auch die Angaben von Barelt und Schönewald, die zu ihren Untersuchungen durch die Mitteilungen von Jalowetz veranlasst wurden. (Diese Zeitschrift **44**, 213 und **45**, 348.)

3) Věstrik. král. společ. nosti náuk V. Proze 1904 Nr. 20; durch Chemiker-Zeitung **29**, R. 48.



III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über die Entflammungstemperatur der einwertigen Fettalkohole und ihrer wässerigen Lösungen berichtet P. N. Raikow[1]) im Anschluss an seine früheren Arbeiten.

Da die Entflammbarkeit organischer Verbindungen, welche Eigenschaft man bisher nur bei Petroleum und Schmierölen zu berücksichtigen pflegte, eine Funktion sowohl der Zusammensetzung, Molekulargrösse und chemischen Natur, als auch der Struktur der organischen Verbindungen darstellt, so kann die Bestimmung des Entflammungspunktes in manchen Fällen dazu dienen, die Identität der Verbindungen festzustellen, eventuell sie in bestimmten Gemischen quantitativ zu ermitteln.

Der Verfasser hat nun mit den einwertigen Fettalkoholen eine Reihe von Versuchen unternommen, seine Resultate in einer ausführlichen Tabelle zusammengestellt und Entflammungskurven aufgezeichnet. In Bezug auf die Einzelheiten der Untersuchungen müssen wir uns mit dem Hinweis auf diese Arbeit begnügen.

Eine Reaktion auf Ketohexosen gibt Henry J. Horstmann Fenton[2]) an. Oxydiert man Lävulose, Rohrzucker, Inulin oder Sorbit bei Gegenwart einer Eisenoxydulverbindung bei 90—100^0 und erhitzt die erhaltene Lösung mit p-Phenylhydrazinsulfosäure, so erhält man eine Verbindung, welche Seide bräunlich bis fleischrot färbt. Die Färbung ist sehr beständig.

Die Reaktion scheint besonders charakteristisch für Ketohexosen zu sein oder für solche Substanzen, aus denen erstere durch Hydrolyse entstehen. Mit Dextrose, Milchzucker, Maltose oder Stärke tritt die Reaktion kaum oder gar nicht auf.

Eine Farbenreaktion des Methylfurfurols und seiner Derivate beschreiben H. J. H. Fenton und P. Millington[3]). Erhitzt man Brommethylfurfurol mit Dimethylanilin und einem wasserentziehenden Agens, wie Phosphoroxychlorid, Zinkchlorid oder wasserfreier Oxalsäure, so entsteht eine intensiv blau gefärbte Mischung.

1) Chemiker-Zeitung **26**, 436.
2) Chem. News **90**, 182.
3) Chem. News **90**, 182.

Die Reaktion tritt ein mit Brom-, Chlor-, Jod-, oder Azetoxymethylfurfurol und auch mit Methylfurfurol selbst und ist ausserordentlich empfindlich.

Die Farbe hält sich im Dunkeln, nicht aber im Sonnenlicht.

Einen Nachweis von Zitronensäure durch Jodoformbildung gibt T. C. N. Brocksmit[1]) an.

Wird eine wässerige Zitronensäurelösung durch Kaliumpermanganat oxydiert, dann mit Ammoniak und Jodtinktur versetzt, so scheidet sich Jodoform ab. Durch Erwärmen wird die Reaktion beschleunigt, ohne Einbusse der Empfindlichkeit; nur muss hierbei der Siedepunkt des leicht flüchtigen Azetons berücksichtigt werden.

Zum Nachweis der reinen Zitronensäure werden folgende Daten angegeben:

Die Lösung von 0,5 *g* Zitronensäure in 10—15 *cc* Wasser erwärmt man auf 80°, setzt 0,005 *g* sehr fein zerriebenes Kaliumpermanganat zu und nach der Entfärbung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Auf Zusatz von Jodtinktur scheidet sich alsdann entweder direkt oder nach dem Erkalten Jodoform ab.

Zum Nachweis der Zitronensäure in Mischungen oder Verbindungen muss diese erst durch Chlorbaryumlösung als Baryumzitrat ausgefällt werden. Der auf einem Filter gesammelte, mit Weingeist ausgewaschene Niederschlag wird in kochender verdünnter Essigsäure gelöst, die noch warme Lösung mit Permanganat oxydiert und dann erst wie oben weiter behandelt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl liefert Bernhard Schöndorff[2]) einen Beitrag, indem er darauf hinweist, dass die von Kutscher und Steudel[3]) gemachten Beobachtungen im Widerspruch stehen mit Untersuchungen, die er und Argutinsky[4]) schon früher veröffentlicht haben. Nach diesen lässt sich bei den für die Physiologie in Betracht kommenden Stickstoffverbindungen nach der Kjeldahl-Methode

---

1) Pharm. Weekblad 1904, 401; durch Pharm. Zentralhalle **45**, 866.

2) Pflüger's Archiv **98**, 130; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **9**, 24.

3) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 325 u. **45**, 354.

4) Pflüger's Archiv **46**, 591 und **62**, 1; vergl. auch diese Zeitschrift **29**, **378**.

der gesamte Stickstoff bestimmen, wenn man nur auf folgende Weise verfährt: Die Substanz wird mit 25 *cc* konzentrierter Schwefelsäure und 0,1 *cc* metallischem Quecksilber 1 Stunde oder länger gekocht. und dann das gebildete Ammoniak nach Zusatz von Natronlauge und Natriumsulfid in vorgelegte titrierte Säure destilliert.

Schöndorff untersuchte eine Reihe dieser stickstoffhaltigen Körper in reinem Zustande und erhielt ausnahmslos die richtigen Werte für Stickstoff.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über Zuckerbestimmungen hat Sonntag[1]) Versuche angestellt und ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, welches eine rasche Bestimmung des bei der gravimetrischen Methode durch Fehling'sche Lösung erhaltenen Kupferoxyduls gestattet. Er modifizierte das von Trap-hagen und Cobleigh eingeführte Verfahren, nach welchem das durch Asbestfilter abfiltrierte Kupferoxydul mit Ferrisulfat und Schwefelsäure behandelt, und das gebildete Ferrosulfat mittels Permanganats titriert wird.

Das Kupferoxydul wird in einem Gooch'schen Tiegel gesammelt. gut ausgewaschen und mit dem Asbest in eine Glasstöpselflasche von etwa 300 *cc* gebracht, welche vorher mit Kohlensäure gefüllt wird. Man schüttelt gut durch, am besten bei Gegenwart von kleinen Porzellanstückchen, welche eine möglichst feine Verteilung des Kupferoxyduls bewirken. Man leitet wieder Kohlensäure ein und giesst durch den Gooch'schen Tiegel, welcher in einen Trichter gestellt wird, in die Flasche 50 *cc* einer Lösung, die in 1 *l* 50 *g* Ferriammonsulfat und 50 *cc* konzentrierte Schwefelsäure enthält. Nach einigem Umschwenken wird das gebildete Ferrosulfat mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Noch einfacher lässt sich das Kupferoxydul auf elektrolytischem Wege bestimmen. Man löst dieses in Salzsäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und scheidet aus der heissen Lösung das Kupfer durch den elektrischen Strom ab.[2])

Die Titration des Indigos mit Hydrosulfit nach der von Bernthsen nachgeprüften und später weiter ausgearbeiteten Methode haben A. Wangerin und D. Vorländer[3]) nochmals bearbeitet.

---

[1]) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 1903, Heft 3, Sonderabdruck; durch Pharm. Zentralhalle **44**, 819.

[2]) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **30**, 64 u. **36**, 48.

[3]) Zeitschrift f. Farben- u. Textilchemie **1**, 281; durch Chem. Zentralblatt **73**, II, 159.

Nach diesem Verfahren sind zwar Vorkehrungen getroffen, um den Zutritt des Luft-Sauerstoffs zu verhindern, es wird jedoch dabei nicht der im Wasser gelöste Sauerstoff berücksichtigt. Man umgeht den durch letzteren bedingten Fehler, wenn man, wie auch vorgeschrieben, immer eine annähernd gleiche Menge Indigo unter den gleichen Bedingungen bestimmt. Dies ist jedoch nicht immer leicht auszuführen, und je verdünnter eine Indigolösung ist, desto grösser wird der Fehler.

Um diesen Nachteil zu beseitigen, schlagen die Verfasser vor, die dem Sauerstoffgehalt entsprechende Menge Hydrosulfitlösung zu bestimmen und in Abzug zu bringen, und geben ein diesbezügliches Verfahren an.

Über ein maſsanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Morphins berichtet C. Reichard[1]).

Morphin lässt sich durch Kaliumjodat bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure selbst in ganz minimaler Menge mit Sicherheit nachweisen. Bei konzentrierten Lösungen von Morphinsalzen entstehen rotbraune, in verdünnten, je nach dem Grade der Verdünnung, braune, gelbbraune bis gelbliche Fällungen. Setzt man zu diesen Ammoniak in geringem Überschuss, so entsteht eine tief dunkle Lösung, welche sehr beständig ist, weder durch tagelanges Stehen, noch durch anhaltendes Kochen an Intensität verliert.

Durch eingehende Untersuchungen wurde festgestellt, dass das durch Einwirkung von Kaliumjodat auf Morphinsalze sich ausscheidende Jod, welches diese Dunkelfärbung veranlasst, in einem eigentümlichen Zustande in der Reaktionsflüssigkeit sich befindet, dass dieser aber weder durch das Morphin oder sein Reduktionsprodukt, noch durch das Kaliumjodat hervorgerufen wird.

Arsenige Säure, in Natronlauge gelöst, ist ohne Einwirkung auf die durch Ammoniak bewirkte, durch Zusatz von Natriumbikarbonat stark alkalisch gemachte, dunkle Jodlösung. Lösungsmittel jedoch, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Äther nehmen das Jod mit violetter, beziehungsweise brauner Farbe auf. Es ist daher notwendig, das Jod durch eines der genannten Lösungsmittel der Reaktionsflüssigkeit zu entziehen.

Auch Kaliumjodat wird durch arsenige Säure in alkalischer Lösung nicht reduziert, weder in der Kälte, noch in der Hitze.

[1]) Chemiker-Zeitung **25**, 328.

Diese Beobachtungen legt Reichard seiner Wertbestimmung des Morphins zu Grunde.

Die Ausschüttelung des Jods nach beendigter Reaktion zwischen Morphin und jodsaurem Kalium erfolgt am besten durch Chloroform im Scheidetrichter. Äther lässt sich nicht verwenden, da er teilweise in Wasser löslich ist und auch nur relativ schwer Jod aufnimmt. Schwefelkohlenstoff zersetzt sich, selbst in verdünnter alkalischer Lösung, bei Gegenwart von arseniger Säure, wahrscheinlich unter Bildung von sulfokohlensauren Salzen; seine Anwendung ist daher bei der volumetrischen Bestimmung mittels arseniger Säure nicht tunlich.

Die Extraktion mittels Chloroforms erfolgt in kleinen Portionen, bis dieses nicht mehr gefärbt erscheint. Das ausgeschüttelte Jod wird hierauf mit $^1/_{100}$-Normal-Arsenlösung, welche auf chemisch reines Jod eingestellt ist, titriert.

Es entsprechen:

1 Atom Jod 3 Molekülen Morphin oder Morphinchlorhydrat,
2 Atome Jod 3 Molekülen Morphinsulfat.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Die Viskosität der Seifenlösung als Kennzeichen für die Reinheit von Fetten ist zuerst von Rising herangezogen worden, und auf seine Veranlassung hatte Babcock[1]) das Verfahren zur Prüfung von Butter und ihren hauptsächlichsten Verfälschungsmitteln benutzt. Später hat dann Blasdale[2]) das Verfahren auf die Prüfung von Olivenöl ausgedehnt, und in letzter Zeit ist eine Bearbeitung der Methode, von allgemeinen Gesichtspunkten aus, durch H. Abraham[3]) erfolgt. Abraham ändert das Verfahren zunächst insofern ab, als er ein wesentlich einfacheres Viskosimeter benutzt als seine Vorgänger.

---

1) Reports N. Y. State Agricultural Experiment Station 1886, S. 338; 1887, S. 380.

2) Journal of the americ. chemical society 17, 937.

3) Journal of the americ. chemical society 25, 969.

Er bedient sich des Apparates von W. Ostwald[1]), von dem er in einer besonderen Versuchsreihe zeigt, dass er eben so genaue Resultate gibt wie andere, kompliziertere Instrumente.

Ferner studierte Abraham systematisch den Einfluss der wechselnden Versuchsbedingungen auf das Ergebnis, wobei sich zeigte, dass der vorhandene Alkaliüberschuss, die etwaige Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft durch das überschüssige Alkali, die mehr oder minder vollständige Entfernung des Alkohols und schliesslich Temperatur und Konzentration eine sehr sorgfältige Beachtung erfordern. Man muss deshalb stets in genau der gleichen Weise arbeiten, die in Kürze vom Verfasser etwa folgendermafsen präzisiert wird.

Genau 3 *g* Fett werden mit 5 *cc* einer Kalilauge, die genau 0,25 *g* KOH in 1 *cc* enthält. und mit 2 *cc* Alkohol verseift und die Verseifungszahl ermittelt. Hierauf versetzt man in einem Messkolben von genau 100 *cc* Inhalt genau 3 *g* des Fettes mit so viel von der ererwähnten Kalilauge, dass ein Überschuss von genau 2,5 *cc* Lauge zugegen ist, fügt 2 *cc* vollkommen reinen, säurefreien Alkohol hinzu, verschliesst den Kolben mit einem Bunsen-Ventil und verseift durch 10 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbad. Nach beendigter Verseifung ersetzt man das Bunsen-Ventil durch einen doppelt durchbohrten Stopfen mit 2 Glasröhrchen, verbindet die eine mit einem Kohlensäure-Absorptionsapparat, die andere mit einem Aspirator, saugt also mit Hilfe dieser Vorrichtung einen kohlensäurefreien Luftstrom über die Oberfläche der kochenden Seifenlösung weg. Nach 10 Minuten ist hierdurch die Seifenlösung bis zur Sirupdicke eingedampft und aller Alkohol aus ihr entfernt. Man verdünnt dann mit kochendem Wasser, lässt abkühlen und füllt schliesslich bei Zimmertemperatur zur Marke auf.

[1]) Ostwald und Luther. Physiko-chemische Messungen. 2. Aufl., S. 266. Das Ostwald'sche Viskosimeter besteht in der Hauptsache aus einer Kapillare, an die oben eine Kugel angeschmolzen ist, die oberhalb und unterhalb eine Marke trägt. Diese Vorrichtung befindet sich, mittels Kautschukstopfens befestigt, in einer grossen Glasglocke, die mit Wasser gefüllt ist und eine genaue Temperatureinstellung ermöglicht. Behufs Ermittelung der Viskosität saugt man die zu prüfende Flüssigkeit in die Kapillare auf, lässt die Temperatur sich ausgleichen und bestimmt dann die Ausflusszeit, die erforderlich ist, um die Flüssigkeit in der Kapillare von der oberen bis zur unteren Marke fallen zu lassen.

An dieser Lösung wird alsdann bei genau 20 ° C. die Viskosität bestimmt und die »absolute Viskosität« mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$v_1 = \frac{s_1}{t} \cdot t_1.$$

Hierin bedeutet t_1 die Ausflusszeit der Seifenlösung, s_1 ihr spezifisches Gewicht und t die Ausflusszeit, die destilliertes Wasser im selben Viskosimeter bei 20 ° C. aufweist. Letzterer Wert soll möglichst bei 100 Sekunden liegen. Die spezifischen Gewichte der Seifenlösungen aller untersuchten Öle liegen sehr nahe bei 1,07 (± 0,005), so dass dieser Wert als Konstante für s_1 eingesetst werden kann. Man begeht hierdurch einen Fehler von höchstens 0,5 bis 0,7 %.

H. C. Sherman und H. Abraham[1]) haben nach diesem Verfahren eine Reihe von Ölen untersucht und hierbei folgende Werte erhalten:

	Zahl der untersuchten Proben.	Absolute Viskosität.
Olivenöl, feine Qualität	7	168,0—185,7
Olivenöl, geringere Qualität	6	145,8—168,0
Schmalzöl	5	122,9—135,0
Mandelöl	1	167,8
Erdnussöl	1	126,6
Rizinusöl	1	126,6
Baumwollsaatöl	3	126,6—127,9
Rüböl	3	124,7—125,7
Geblasenes Rüböl	1	123,2
Sesamöl	1	139,2
Maisöl	1	126,6
Mohnöl	1	123,9
Leinöl	2	126,6

Die Untersuchung selbst bereiteter Mischungen lehrte folgendes: Mischungen von Olivenöl und Schmalzöl geben die aus den Werten für die reinen Öle vorausberechneten Resultate, während Mischungen von Olivenöl mit Baumwollsaatöl oder Erdnussöl niedrigere Werte als die vorausberechneten lieferten.

Unter dem Einfluss der Luft verändern sich die Öle mit Beziehung auf die Viskosität der Seifenlösung in sehr verschiedenem Mafse. Eine

[1]) Journal of the americ. chemical society **25**, 977.

Probe Olivenöl, die in einer offenen Flasche mehrere Monate der Luft ausgesetzt war, zeigte einen Rückgang der Hübl'schen Jodzahl um 7 Einheiten, einen solchen der Viskositätszahl um 25 Einheiten. Die Jodzahl eines Mandelöls fiel bei einem gleichen Versuche von 98,1 bis 84,6 und die Viskositätszahl von 167,8 auf 123,8. Andererseits zeigte eine Probe Schmalzöl, während ihre Jodzahl von 73,3 auf 66,7 fiel, keine bemerkenswerte Veränderung der Viskosität, und in einzelnen Fällen, in denen bei Baumwollsaatöl, Maisöl und Leinöl die Jodzahl infolge atmosphärischer Oxydation um 10 bis 40 Einheiten gefallen war, betrug der Rückgang der Viskosität in keinem Falle mehr als 4.

Die Verfasser ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass die von ihnen ausgearbeitete Methode hauptsächlich ein brauchbares Mittel zur Entdeckung von Verfälschungen des Olivenöles mit Schmalzöl darstellt, für welche uns bisher noch spezifische Reaktionen fehlten.

Über indisches Bienenwachs hat D. Hooper[1]) sehr bemerkenswerte Mitteilungen veröffentlicht. Es stammt nicht, wie das europäische, von Apis mellifica, sondern von drei anderen, unten in der Tabelle aufgezählten Spezies, hauptsächlich von Apis dorsata. Dieses indische Wachs, das in grossen Mengen verfügbar ist, unterscheidet sich von dem europäischen vor allem durch seine niedrige Säurezahl; zur näheren Charakterisierung diene folgende Tabelle:

		Wachs von		
		Apis dorsata	Apis indica	Apis florea
Schmelzpunkt, ° C.	Maximum	67	64	68
	Minimum	60	62	63
	Mittel	63,1	63,2	64,2
Säurezahl	Maximum	10,2	8,8	8,9
	Minimum	4,4	5,0	6,1
	Mittel	7,0	6,8	7,5
Esterzahl	Maximum	97,8	95,9	123.8
	Minimum	69,5	84,0	80,8
	Mittel	89,4	89.6	95,6
Jodzahl	Maximum	9,4	9,2	11,4
	Minimum	4,4	5,3	6.0
	Mittel	6,7	7,4	8,0

1) The Analyst 30, 57.

Der Verfasser untersuchte auch Wachs von der verwandten Dammar- oder Kota-Biene, Melipona (Trigona). Es ist ein klebriges, dunkles Wachs vom Schmelzpunkt 70,5 ° C.; Säurezahl = 20,8, Esterzahl = 89,6, Jodzahl = 42,2. Es gleicht mehr der Propolis der Honigbiene, als echtem Bienenwachs, von dem es in physikalischer und chemischer Beziehung weit abweicht.

Über derartiges indisches Wachs (Gheddawachs) sind auch von G. Buchner[1]) an verschiedenen Stellen Mitteilungen veröffentlicht worden, die in Beziehung auf die analytischen Ergebnisse durchaus mit den vorstehend mitgeteilten übereinstimmen. In Hinsicht auf die Frage der Beurteilung des Gheddawachses stellt G. Buchner[2]) fest, dass es ein echtes Bienenwachs ist, denn es stammt von echten Bienen.

Technische Bestimmungen der Weinsteinsäure. P. Carles[3]) hat aus einer Reihe vorgekommener Analysendifferenzen Anlass genommen, die Fehlerquellen der Goldenberg'schen Salzsäuremethode[4]) zu studieren und daraufhin die Arbeitsvorschrift zu präzisieren, beziehungsweise abzuändern. Ich gebe zunächst diese neue Vorschrift ausführlich wieder.

6 *g* Weinhefe, aus einem gut durchgemischten und bis zu äusserster Feinheit gemahlenen Muster stammend, digeriert man 1 Stunde mit 9 *cc* verdünnter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,10. Man rührt von Zeit zu Zeit um; dann fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu und digeriert eine weitere Stunde unter zeitweiligem Umrühren. Dann bringt man die ganze Masse in einen geeichten 100 *cc*-Kolben, wäscht mit destilliertem Wasser nach und füllt bis zur Marke auf. Nach gehörigem Umschütteln filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss.

Von diesem Filtrate werden 50 *cc* mit Hilfe eines Messinstrumentes abgemessen, von dem man sich überzeugt hat, dass sein Inhalt genau der Hälfte des Inhaltes desjenigen des 100 *cc*-Kolbens entspricht. Diese 50 *cc* lässt man in einen Erlenmeyer-Kolben einfliessen, in dem sich bereits 18 *cc* Kaliumkarbonatlösung (10 *cc* = 1 *g* K_2CO_3) befinden. Man schwenkt einen Augenblick um, dann erwärmt man allmählich und er-

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **8**, 570; Chemiker-Zeitung **25**. 21. 37; **29**, 32, 79.

2) Chemiker-Zeitung **30**, 528.

3) Procès-verbaux des séances de la société des sciences physiques et naturelles des Bordeaux 1906. (Vom Verfasser eingesandt.)

4) Diese Zeitschrift **37**, 312 u. **382**.



hält schliesslich 15 bis 25 Minuten im Kochen. Die Kochdauer ist von der Menge der vorhandenen Weinsteinsäure abhängig; der Kolben wird während des Kochens mit einem kleinen Trichter geschlossen. Nach Beendigung des Kochens giesst man auf ein Saugfilter, wäscht Erlenmeyer-Kolben und Filter mit kochendem Wasser bis zur Neutralität aus und sammelt das Filtrat, dessen alkalische Reaktion man durch Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung feststellt, in einer tarierten Porzellanschale.

Der Inhalt dieser Schale wird auf dem Wasserbade bis auf mindestens 15 *cc*, aber auf nicht weniger als 13 *cc*, eingedampft. Man lässt $^1/_4$ Stunde erkalten, fügt 3 bis 4 *cc* Eisessig vom spezifischen Gewicht 1,064 hinzu und rührt 10 Minuten ohne Unterlass. Man kann die Analyse nun sogleich weiter fortsetzen oder sie auch, wenn es erforderlich ist, an dieser Stelle bis zum folgenden Tage unterbrechen. Handelt es sich jedoch um unreine, gummiartige oder schleimige Hefen, aus deren Weinsteinfällungen die Essigsäure sich schlecht auswaschen lässt, so ist es besser, die Unterbrechung zu vermeiden.

Man fügt zu dem Schaleninhalte 100 *cc* Alkohol von 96^0, beziehungsweise von mindestens 94^0, hinzu und rührt noch 5 Minuten um, um die Fällung körnig-kristallinisch zu machen. Dann lässt man absitzen und dekantiert den über dem Niederschlag stehenden Alkohol durch ein konisches Saugfilter. Der Niederschlag wird hierauf in der Schale mit 10 *cc* neuem Alkohol übergossen, man spült hierbei die Schale ab, lässt absitzen und dekantiert wider über das Filter und wiederholt 10-mal ein gleiches. Dann erst bringt man den Rest des Niederschlages auf das Filter und fährt mit dem Auswaschen so lange fort, bis ein Tropfen des Filtrats und des reinen Waschalkohols auf blauem Lackmuspapier beim Eintrocknen denselben Farbenton hervorbringen.

Schliesslich bringt man den Niederschlag mit dem Filter in die Schale zurück, übergiesst ihn mit 100 *cc* destilliertem Wasser, kocht eine Minute lang auf und titriert sofort mit Natronlauge aus. Der Titer derselben ist so gewählt, dass 50 *cc* 1 *g* Kaliumbitartrat sättigen. Als Indikator empfiehlt der Verfasser Phenolphtaleïn; zur Urprüfung der Lauge muss chemisch reiner Weinstein dienen, den man sich selbst aus reiner Weinsteinsäure und reiner Pottasche bereitet und nochmals aus kochendem Wasser umkristallisiert hat.

Bei Weinhefen ist an dem Resultat die übliche Korrektur für den Volumfehler anzubringen. Bei der Untersuchung von Rohweinstein

oder weinsaurem Kalk wird eine Einwage von 3 *g* benutzt, im übrigen genau so verfahren, wie vorstehend beschrieben, und nur am Schluss von der Anbringung einer Korrektur abgesehen.

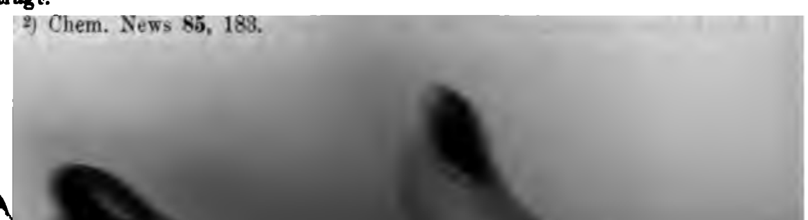
Neu ist an dieser Vorschrift vor allem die Art der Ausfällung des Kalks, bei welcher die weinsteinsäurehaltige Lösung in die Pottaschelösung eingegossen werden soll, während nach Goldenberg's Vorschrift umgekehrt die Pottaschelösung in die weinsteinsäurehaltige Lösung gegossen wird. Der Verfasser gibt an, dass bei seiner Arbeitsweise eine anfängliche Ausfällung von Kalziumtartrat unbedingt vermieden wird, so dass die Unsicherheit, ob dieses im weiteren Verlauf der Arbeit nun auch vollständig zu Kalziumkarbonat umgekocht ist, vermieden wird[1]. Ferner legt er Wert darauf, dass bei seiner Arbeitsvorschrift, gegenüber derjenigen Goldenberg's, das Auswaschen der Bitartratfällung in der Hauptsache durch Dekantieren durchgeführt, und dass die Schlusstitrierung in derselben Porzellanschale vorgenommen wird, in der zuvor die Fällung erfolgte.

Besondere Versuche von Carles ergaben, dass die Gegenwart von Kalziumphosphat in der Weinhefe keine Fehler bedingt, dass solche aber sehr wohl durch die Gegenwart von Eisenphosphat oder von Tonerdeverbindungen hervorgerufen werden können.

Zur Prüfung des technischen Wasserstoffsuperoxyds. Zuweilen ist angegeben worden, dass dem technischen Wasserstoffsuperoxyd in betrügerischer Weise Oxsalsäure zugesetzt werde. Eine solche Ware müsste bei der analytischen Gehaltsbestimmung durch Titrierung mittels Kaliumpermanganats zu hohe Werte finden lassen Zum Nachweise einer derartigen Verfälschung soll man die betreffende Probe ammoniakalisch machen und mit Kalziumchlorid fällen, einen entstehenden Niederschlag abfiltrieren, auswaschen, in warmer, stark verdünnter Schwefelsäure suspendieren und prüfen, ob er Kaliumpermanganat verbraucht. Zutreffendenfalls soll Oxalsäure zugegen sein. G. Arth[2]),

[1]) W. Möslinger (Zeitschrift f. öffentliche Chemie 4, 634) hatte schon früher geglaubt, auf einen Fehler aufmerksam machen zu sollen, der nach seinen Erfahrungen bei derselben Stelle begangen werden kann, und sich nach ihm vermeiden lässt, wenn man die salzsaure Lösung vor dem Pottaschezusatz zum Kochen erhitzt und in die siedend heisse Lösung die Pottasche allmählich einträgt.

[2]) Chem. News 85, 183.



der diese Verhältnisse bespricht, zeigt, dass diese Methode zu unrichtigen Resultaten Veranlassung gibt, indem nämlich auch reines Wasserstoffsuperoxyd einen Niederschlag gibt, der Kaliumpermanganat verbraucht, und der — wie er zeigt — aus Kalziumsuperoxyd ($CaO_2 + 8\ H_2O$) besteht [1]). Auch hat derselbe Verfasser gefunden, dass die behauptete Verfälschung keinesfalls den beabsichtigten Zweck zu erfüllen vermöchte, da Wasserstoffsuperoxyd und Oxalsäure einander gegenseitig zersetzen, so dass, an Stelle einer Erhöhung des analytischen Befundes, vielmehr eine Verminderung des Sauerstofftiters die Folge sein müsste.

---

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Darstellung und die Wertbestimmung von Chloroformwasser berichtet M. Mansier [2]). Aus den Versuchen, die der Verfasser anstellte, um die Löslichkeit des Chloroforms in Wasser festzustellen, geht hervor, dass Wasser von 0° die grösste Menge Chloroform löst, mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ab; ein Zufügen von Säuren vergrössert das Lösungsvermögen des Wassers für Chloroform, ein Alkaligehalt vermindert es oder hebt es auf. Unter Berücksichtigung der Menge Chloroform, die erforderlich ist, um ein bestimmtes Volumen Luft zu sättigen, gelangte der Verfasser dazu, ohne Schwierigkeit wässerige Lösungen von bekanntem Gehalt herzustellen; er schlägt vor, zur allgemeinen Einführung einer einheitlichen Lösung folgendes Verfahren anzuwenden: man bringt 4,6 *g* Chloroform und 900 *cc* Wasser in eine Literflasche und schüttelt so lange kräftig, bis alle Chloroformtropfen verschwunden sind. Da 0,1 *g* Chloroform zur Sättigung der Luft nötig ist, so enthält die Lösung genau 0,5 *g* in 100 *cc*; die Lösung ist in vollständig damit gefüllten Flaschen aufzubewahren. Zur Bestimmung des Chloroforms im Chloroformwasser benutzt der Verfasser eine konzentrierte Kaliumkarbonatlösung (1 + 1); setzt man eine solche Lösung zu dem Präparate, so scheidet sich plötzlich das ganze Chloroform in

---

[1]) **Kalziumsuperoxyd** ist bereits 1818 von dem Entdecker des Wasserstoffsuperoxydes, Thénard (Annales de chimie 8, 313), als Hydrat durch Fällung einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit Kalkwasser dargestellt worden. L. G.

[2]) Pharm. Zentralhalle 39, 587.

Gestalt einer milchigen Trübung ab, und zwar sind zur Ausfällung des Chloroforms aus 2 *cc* Chloroformwasser erforderlich: für gesättigtes Wasser 0,1 *cc* Kaliumkarbonatlösung; für 0,8-prozentiges 0,2 *cc*; für 0,7-prozentiges 0,3 *cc*; für 0,6-prozentiges 0,5 *cc*; für 0,5-prozentiges 0,6 *cc*; für 0,4-prozentiges 0,9 *cc*; für 0,3-prozentiges 1 *cc*.

Über den Nachweis von Tonka-Bohnenextrakt im Vanilleextrakt berichtet die Deutsch-Amerikanische Apothekerzeitung[1]. Liegt ein Gemisch beider Extrakte vor, so kann man das Kumarin des Tonka-Bohnenextraktes neben dem Vanillin in folgender Weise erkennen: Man bringt das zu untersuchende Extrakt im Wasserbade zur Trockne und befeuchtet den Trockenrückstand mit Kalilauge: hierbei geht das Vanillin in das Kaliumsalz der Protokatechusäure über, während das Kumarin salizylsaures Kali bildet. Die Salizylsäure kann man nun entweder durch Eisenoxydsalze in bekannter Weise identifizieren oder als Salizylsäuremethylester, indem man eine kleine Menge des Reaktionsgemisches in einem Reagensglase mit wenig konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Holzgeist übergiesst, wobei der charakteristische Geruch nach Wintergreenöl auftritt.

Über die Untersuchung von Mandelöl berichten Schimmel u. Co.[2]. Die Verfasser fanden als Jodzahl bei selbst gepressten Ölen aus bester Bari- und Sizilianer Frucht 96 bis 98. Die Jodzahl allein genügt nicht, um eine Verfälschung des Mandelöls mit Pfirsichkern- oder Rüböl nachzuweisen, denn die Jodzahl des Pfirsichkernöls beträgt etwa 99, die des Rüböls 100. Dagegen bringt Provenceröl eine Erniedrigung der Jodzahl des Mandelöls hervor, Leinöl aber eine Erhöhung. Die Jodzahl des reinen Provenceröls liegt zwischen 81 und 84, die von frischem Leinöl zwischen 170 bis 180. Die Verfasser untersuchten Gemische von Mandelöl und Provenceröl: ein solches von 75 % Mandelöl und 25 % Provenceröl ergab die Jodzahl 93, ein solches von gleichen Teilen beider Öle die Jodzahl 89.

Über die Bestimmung des Akonitins in Aconitumpräparaten berichtet H. Ecalle[3]. Zur Wertbestimmung von Aconitumpräparaten schlägt der Verfasser folgendes Verfahren vor: Man behandelt das Untersuchungsobjekt zur Isolierung des Alkaloids mit Kalkmilch, trocknet

1) Deutsch-Amerikan. Apotheker-Zeitung **17**, 59.
2) Pharm. Zentralhalle **41**, 691.
3) Journ. Pharm. Chim. (6 Sér.) **14**, 97; durch Chemiker-Zeitung **25**, R. 247.



und zieht mit Äther aus; die Ätherlösung säuert man mit verdünnter Salpetersäure an und versetzt mit Wasser, verdampft den Äther und fällt das Alkaloid mittels einer Lösung von Kieselwolframsäure (5 %) bei Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure nach Bertrand. Das Silicowolframat des Akonitins sammelt man, wäscht es aus und glüht es nach dem Trocknen. Den gewogenen Rückstand multipliziert man mit 0,793 zur Umrechnung auf Akonitin. Der Verfasser leitet seinen Koëffizienten aus folgender Zusammensetzung des Silicowolframats des Akonitins ab: ($12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 3^1/_2$ Alkaloid . nH_2O). Bertrand gibt dem Silicowolframat die Formel: ($12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 4$ Alkaloid . nH_2O) und erhält deshalb als Koëffizienten 0,907, doch soll diese Zahl nach den Angaben von Ecalle unrichtige Werte ergeben. Das besprochene Verfahren soll praktisch sein und zuverlässige Resultate liefern.

Über den Kolchizingehalt der Blüten von Colchicum autumnale hat J. B. Nagelvoort[1]) Versuche angestellt.

Als Untersuchungsmaterial benutzte der Verfasser frische Blüten. Zur Bestimmung des Kolchizins zieht man die frischen Blüten mit 50-prozentigem Weingeist aus; den Alkohol destilliert man im Vakuum ab und fällt das Alkaloid durch Gerbsäure aus der wässerigen Lösung. Die Tannate zerlegt man durch Bleioxyd und schüttelt das freie Alkaloid mittels Chloroforms aus. Aus der Chloroformlösung entfernt man das Chloroform durch Destillation, löst den Rückstand in Weingeist, den man ebenfalls abdestilliert, und behandelt den zuletzt erhaltenen Rückstand mit Petroläther; schliesslich trocknet man das Alkaloid im Vakuumexsikkator. Die auf diese Weise erhaltene Base gab alle Kolchizinreaktionen, doch zeigt sie einen vollständig abweichenden Schmelzpunkt. Der Verfasser fand in den von ihm untersuchten Blüten 0,1 % Kolchizin; die Angaben der Literatur schwanken zwischen 0,01 und 0,6 %.

Eine verbesserte Santoninprobe der britischen Pharmakopoee schlägt Percy Pain[2]) vor. Als Identitätsreaktion für Santonin schreibt die britische Pharmakopoee vor, dass der Körper eine violettrote Färbung geben soll, wenn man ihn in eine warme alkoholische Lösung von **Kaliumhydroxyd** bringt. Da bei vielen anderen Substanzen unter

---

[1]) Pharm. Zentralhalle 42, 657.
[2]) Pharm. Journ. 67, 131; durch Chemiker-Zeitung 25, R. 247.

gleichen Verhältnissen ganz ähnliche Reaktionen auftreten, schlägt der Verfasser zur Identifizierung des Santonins folgendes Verfahren vor: Einige Santoninkristalle erwärmt man in einem Reagensrohr mit 2—3 *cc* Äthylnitratlösung: auf Zusatz von wenigen Tropfen Kaliumhydroxydlösung entsteht eine schön rosenrote Färbung; man soll auf diese Weise noch 0,001 *g* Santonin erkennen können. Aloïn und Resorzin geben mit Äthylnitrat allein schon eine rote Färbung, die auf Zusatz von Kalilösung dunkler wird: Thymol gibt unter denselben Verhältnissen eine dunkelgelbe Lösung.

Über die Wertbestimmung von Semen strophanti berichten Caesar und Loretz[1]). Die Verfasser haben die Fromme'sche Methode der Strophantinbestimmung modifiziert und schlagen folgendes Verfahren bei der Untersuchung von Strophantussamen vor: 8 *g* der möglichst fein zerquetschten Droge maceriert man in einer Flasche von etwa 125 *cc* Inhalt mit 80 *g* absolutem Alkohol zwei bis drei Stunden lang unter öfterem Umschütteln; alsdann filtriert man und verjagt aus 51,50 *g* des Filtrates (= 5 *g* der Droge) den Alkohol in einer etwa 10 *cm* weiten Porzellanschale im Dampfbade. Um den Verdampfungsrückstand von fettem Öle zu befreien, übergiesst man ihn mit etwa 5 *cc* Petroläther, filtriert durch ein glattes Filter von etwa 5 *cm* Durchmesser und spült Filter und Schale mit Petroläther nach. Das Unlösliche spült man mit kleinen Mengen siedenden Wassers von dem Filter in die Schale zurück, erwärmt, um vollständige Lösung zu erreichen, und versetzt mit drei Tropfen Bleiessig: das Reaktionsgemisch filtriert man durch ein glattes Filter von 5 *cm* Durchmesser und wäscht Schale und Filter nach und nach mit etwa 10 *cc* siedenden Wassers aus. Zur Entfernung des Bleies schüttelt man das Filtrat mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser, erhitzt und filtriert heiss in eine gewogene Schale. Man verdampft zur Trockne und trocknet den Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht.

Über die Bestimmung von Phenol bei Gegenwart von harzartigen Substanzen macht John C. Thresch[2]) Angaben.

Bei der Darstellung von Karbolgaze versetzt man die Phenollösung mit etwas Harz, um das Verdunsten der Karbolsäure möglichst zu verhindern. Um in einer so hergestellten Gaze den Gehalt an Phenol zu

[1]) Pharm. Zentralhalle **41, 689.**

[2]) **Pharm. Journ. 67, 188; durch Chemiker-Zeitung 25, R. 246.**



bestimmen, empfiehlt der Verfasser nachstehendes Verfahren: 20 *g* der Substanz versetzt man mit 500 *cc* Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, und fügt etwas granuliertes Zink hinzu. Man destilliert aus diesem Gemisch langsam etwa 300 *cc* ab; das Destillat enthält alles Phenol, welches sich leicht nach der Brommethode bestimmen lässt. Durch das Zink wird ein gleichmäfsiges Sieden erreicht, und die Gasblasen verhindern ein Zusammenballen der Gaze; durch die Gegenwart von Harz soll das Resultat nicht beeinflusst werden, da es bei der Destillation keine flüchtigen Körper abgibt, die sich mit Brom verbinden. Ein anderes Verfahren der Phenolbestimmung besteht darin, dass man die Gaze in ein Glasrohr einschliesst und einen Dampfstrom durchleitet, der kondensierte Dampf enthält alles Phenol; doch soll dieses Verfahren nicht so bequem sein wie das oben beschriebene.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Literatur. In einem Auszug aus den im Archiv für Kriminal-Anthropologie erschienenen »Erfahrungen über einige wichtige Gifte und deren Nachweis« veröffentlicht Julius Kratter unter dem Titel: »Beiträge zu der Lehre von den Vergiftungen«[1]) eigentlich nur für Juristen bestimmte Darlegungen über die hauptsächlich vorkommenden Gifte und deren Wirkung. Das Buch ist aber auch für den Analytiker von grossem Wert, da der Verfasser darin an der Hand ausgewählter Fälle, aus seiner eigenen Praxis als Gerichtschemiker und Professor der gerichtlichen Medizin an der Universität Graz, unter Berücksichtigung der neueren Forschungen auf diesem Gebiete die typischen, durch die einzelnen Gifte bewirkten Todesformen, das Verbleiben der Gifte im Körper und die zweckmäfsigste Ermittelung derselben ausführlich beschreibt. Von grosser Wichtigkeit für den Chemiker sind namentlich die Angaben über diejenigen Organe, deren Untersuchung bei jedem einzelnen Gift die meiste Aussicht auf Erfolg bietet.

Es werden in der Broschüre zunächst die anorganischen Gifte behandelt, und hierbei macht Kratter auch interessante Mitteilungen

---

[1]) Verlag von F. C. W. Vogel, Leipzig.

darüber, wie das Volk in Besitz ganz bedeutender Mengen Gift, hauptsächlich Arsen gelangt. In der zweiten Abteilung werden die organischen Gifte (giftige Kohlenstoffverbindungen) und in der dritten die Pflanzengifte (Alkaloide) beschrieben. In diesem letzten Teil nehmen vor allem die Ausführungen über das Morphin einen grossen Raum ein.

Zur Bestimmung von geringen Mengen von Arsen in Farben, Tapeten etc. empfehlen Peter Klason und John Köhler[1]) ein mafsanalytisches Verfahren. Mit jodsaurem Kali und Kaliumjodid reagiert freie Arsensäure nach folgender Gleichung:

$$KJO_3 + KJ + 6H_3AsO_4 = KH_2AsO_4 + HJO_3 + 5HJ.$$

Das aus der Jodsäure und dem Jodwasserstoff nach der Gleichung:

$$HJO_3 + 5HJ = 3H_2O + 3J_2$$

frei werdende Jod wird dann durch Titration mit Thiosulfat bestimmt, und zwar wendet man je nach der Menge des vorhandenen Arsens eine $^1/_{500}$- oder $^1/_{1000}$-normale Thiosulfatlösung an. Auf diese Weise können Quantitäten von 0,676—0,067 *mg* Arsensäure bestimmt werden; doch ist es ratsam, während der Ausführung der Titration stark zu schütteln und schnell zu arbeiten, damit man nicht durch die Blaufärbung, die infolge der Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft eintreten kann, irregeführt wird. Die Methode hat zur Voraussetzung, dass andere freie Säuren nicht vorhanden sind.

Zum Nachweis von Arsen in Tapeten etc. hat nach H. Strauss[2]) das Gutzeit'sche Verfahren den Nachteil, dass in solchen Stoffen beim Befeuchten mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entstehen kann, und dieser auf mit Silberlösung befeuchtetes Papier ähnlich wirkt wie Arsenwasserstoff. Strauss empfiehlt, in Buntpapier oder Tapeten etwa vorhandene Schwefelverbindungen durch Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zu schwefelsauren Verbindungen zu oxydieren, das entstandene Chlor durch Kochen zu vertreiben und dann die Reaktion, wie üblich, anzustellen. Sie bietet auch so durch ihre Einfachheit und dadurch, dass sie in einem Reagierzylinder vorgenommen werden kann, wesentliche Vorteile gegenüber der Prüfung im Marsh'schen Apparat.

Über den Nachweis von Arsen auf biologischem Wege. In einem schon vor längerer Zeit erschienenen Aufsatz macht W. Scholtz[3])

---

1) Bihang K. Svenska Vet. Akad. Handl. **28**, No. 4, 1—18; durch Journal of the chemical Society **86**, II., 208.

2) Chemiker-Zeitung **29**, 51.

3) Berliner klin. Wochenschrift **36**, 913; durch Chem. Zentralblatt **70**, **II**, 1032.

darauf aufmerksam, dass der biologische Nachweis von Arsen wesentlich empfindlicher ist als der mit Hilfe des Marsh'schen Apparats. Dieser versagt schon in Fällen, in denen bei dem ersteren noch sehr deutlich der charakteristische Knoblauchgeruch auftritt, zum Beispiel bei Mengen von $^1/_{200}$—$^1/_{500}$ *mg* Arsen. Um nicht bei der Untersuchung von Urin durch den Geruch desselben irregeleitet zu werden, rät Scholtz, diesen vor Inangriffnahme der Untersuchung mit Tierkohle zu kochen.

Zum Nachweis sehr geringer Mengen Silber in gerichtlichen Fällen schlägt Kunz-Krause[1]) folgendes Verfahren vor. Die zu untersuchenden Organe werden in einem Kolben zur Zerstörung der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht. Dann wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis der grösste Teil der Säure verflüchtigt ist, und nach Hinzufügung von Wasser filtriert. Das Filtrat wird mit etwas Natriumchlorid versetzt und in's Dunkle gestellt. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wird mit diesem verascht, mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und wieder filtriert. Das hierbei benutzte Filter wird samt Rückstand ebenso wie das vorige behandelt, nnd beide Filtrate werden unter Zusatz von etwas Chlornatrium im Dunkeln aufbewahrt.

Nach einiger Zeit werden nun die etwa entstandenen Niederschläge nach Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit auf Uhrgläser gebracht und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Ein Schwarzwerden derselben zeigt die Anwesenheit von Silber an. Es ist ratsam, die benutzten Gefässe, um anhaftende geringe Spuren Chlorsilber nicht ausser Acht zu lassen, mit Ammoniak nachzuspülen und die ammoniakalische Flüssigkeit nach dem Ansäuern ebenso zu behandeln wie die im Laufe der Untersuchung erhaltenen Filtrate.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in gerichtlichen Fällen, die wegen der sofortigen Einwirkung auf die Schleimhäute grosse Schwierigkeiten bietet, rät Fleury[2]), die zu untersuchenden Substanzen mit Alkohol zu behandeln, die alkoholische Flüssigkeit von den festen Substanzen durch Pressen zu trennen und dann zu filtrieren. Zu dem Filtrat fügt man Ätzkalk im Überschuss, lässt zwölf Stunden stehen, filtriert und bestimmt nach Behandeln des Rückstandes mit 95-prozen-

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **42**, 436.

[2]) Rép. de Pharm. 1900, S. 385; Pharm. Zentralhalle **41**, 662.

tigem Alkohol die Menge des erhaltenen salpetersauren Kalks. Fleury fand allerdings bei so angestellten Versuchen mit bestimmten Quantitäten Salpetersäure nur den fünften Teil der angewandten Mengen wieder.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Über die Atomgewichte von Wasserstoff und Stickstoff und die bei ihrer Bestimmung erreichte Genauigkeit bemerkt A. Leduc[1]) folgendes. Die von ihm für Wasserstoff gefundene Zahl[2]) 1,0076, bezogen auf O = 16, ist durch neuere Arbeiten von Guye und Mallet[3]), die an den Morley'schen Bestimmungen eine Korrektion anbrachten, bestätigt worden. Guye[4]) fand 1,00765, doch bemängelt Leduc bei dieser Zahl, dass sie auf Hunderttausendstel berechnet ist, und infolge dessen die Differenzen zwischen den aus den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Zahlen und den Mitteln der Bestimmungsreihen zu gross geworden sind. Auch nach Berthelot's Ansicht ist 1,0075 die richtige Zahl für das Atomgewicht des Wasserstoffs. In bezug auf das Atomgewicht des Stickstoffs bemerkt Leduc, dass er hierfür die Zahl 14,005[5]) gefunden hat. Guye[6]) gelangte auf Grund neuerer Arbeiten unter Anwendung physikalischer Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts zu den Zahlen 14,007, 14,0085 und 14,012, welche die Mittel verschiedener Versuchsreihen darstellen. In diesen Versuchsreihen sind wohl grössere Differenzen vorhanden, die in der geringeren Genauigkeit der physikalischen Methoden begründet sind. Jedoch ist ohne Zweifel durch dieselben festgestellt, dass das Atomgewicht des Stickstoffs geringer ist als 14,01.

1) Comptes rendus **140**, 717.
2) Vergl. diese Zeitschrift **38**, 326.
3) Comptes rendus **138**, 1034.
4) Comptes rendus **138**, 1213.
5) Comptes rendus **125**, 299; vergl. diese Zeitschrift **38**, 270.
6) Guye u. Bogdan, Comptes rendus **138**, 1494. Jaquerod u. Bogdan, Comptes rendus **139**, 49. Guye und Pintza, Comptes rendus **139**, 679.

Zur Analyse des Chilisalpeters.

Von

Dr. P. Beck, Cöln a. Rh.

Die Untersuchung des in der Landwirtschaft und in der chemischen Industrie in sehr grossen Mengen gebrauchten Chilisalpeters[1]) ist naturgemäfs von grosser Wichtigkeit, besonders für den Konsumenten, da schon kleine Gehaltsdifferenzen bei dem hohen wirtschaftlichen Werte des Chilisalpeters berücksichtigt werden müssen.

Da der Gehalt an Natriumnitrat allein den Wert des Chilisalpeters bedingt, so ist dessen Bestimmung in der Handelsware die Hauptsache. Ursprünglich musste diese eine indirekte sein, da es an brauchbaren Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs oder Stickstoffpentoxyds fehlte; so behauptete die »Refraktionsmethode« (auch Differenz- oder Gilbert'sche Methode genannt) viele Jahrzehnte das Feld, bei welcher man die wichtigsten anderen Bestandteile bestimmte und das an 100 Fehlende als Natriumnitrat ansah und berechnete.

Die Sachlage hätte sich ändern können oder sollen, sobald brauchbare Methoden zur direkten Bestimmung des Stickstoffs oder Stickstoffpentoxyds in Nitraten bekannt wurden. Eigentümlicherweise aber haben diese Methoden bis jetzt im Salpeterhandel keine Beachtung gefunden, und noch heute verkaufen die chilenischen Produzenten nur nach indirekter Analyse, welche sowohl in Chile selbst (»Westküstenanalyse«) bei der Verladung als auch in Europa (Paris, Hamburg) bei der Ankunft des Chilisalpeters allein für die Verkäufer mafsgebend ist und für die Käufer sein soll.

---

[1]) Nach den neuesten Angaben des deutschen Generalkonsulats in Valparaiso (Chem. Industrie 1906, 227, 253) betrug die Einfuhr in Deutschland im Jahre 1904 rund 600000 *t*; von dem Weltverbrauch an Salpeter in demselben Jahre in der Höhe von 1447000 *t* kommen auf Europa 1132000 *t*, davon auf Deutschland also rund die Hälfte. In Europa wurden für landwirtschaftliche Zwecke 920000 *t* und etwa 200000 *t* in der chemischen Industrie verbraucht.

in Form von Ferrum hydrogenio reductum puriss. (pro analysi Merck) befinden. (Dasselbe soll frei von Oxydul, also nicht von schwarzer Farbe sein, soll ein hellgraues Aussehen zeigen, und darf mit verdünnter Schwefelsäure keinen Schwefelwasserstoff entwickeln.) Man setzt noch 10 *cc* Wasser und 10 *cc* Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,35 (2 Volumen Wasser und 1 Volumen konzentrierte Schwefelsäure) zu und erwärmt den Inhalt des in einem Stativ aufrecht eingespannten Rundkolbens über einem Drahtnetz mit ganz kleiner Flamme, so dass eine lebhafte, aber nicht stürmische Wasserstoffentwicklung unterhalten bleibt. Um Verluste beim Sieden zu verhindern, setzt man ein birnförmiges, zum Teil mit Wasser gefülltes Glasgefäss (aus einer 50 *cc*-Kugelpipette durch Abschmelzen gefertigt) als Kühler in den Hals des Kolbens, so zwar, dass durch Einhängen eines Platindrahtes zwischen Kolben und Kühler dichter Verschluss vermieden wird.

Ist die Reduktion der Salpetersäure des Chilisalpeters zu Ammoniak beendigt, was nach etwa 10 Minuten der Fall ist, so spritzt man Kühler und Platindraht in den Rundkolben ab und setzt 200 *cc* Wasser und 20 *cc* Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,35 hinzu. Sofort verbindet man den Kolben mit einem zum Abdestillieren des Ammoniaks bestimmten Apparat, bestehend aus einem grossen Liebigschen Kühler und tubulierter Vorlage, an welche noch eine Péligotsche Röhre angefügt ist. Zum Verbinden von Kolben und Kühler dient ein knieförmiges Glasrohr mit angeblasener Kugel. Das Erhitzen des schräggestellten Kolbens erfolgt auf einem Drahtnetz über einer kräftigen Flamme, und nach 25—30 Minuten ist alles Ammoniak ausgetrieben. Zur Absorption desselben wird $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure vorgelegt, und zwar genügen 15 *cc*; etwa 4 *cc* derselben werden in die Péligotröhre gebracht und einige Kubikzentimeter Wasser zugesetzt. Der Rest der 15 *cc* kommt in die Vorlage[1]). Das Zurücktitrieren erfolgt mit $^1/_2$-Normal-Natronlauge. Man spült den Inhalt der Péligotröhre und der Vorlage in ein grösseres Becherglas und verdünnt auf etwa 1 *l*; als Indikator dient Lackmus. Ich nehme von der von E. Merck-Darmstadt bezogenen neutralen Lackmustinktur 50 Tropfen, und zum Abmessen der $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure und der $^1/_2$-Normal-Natronlauge benutze ich zwei geeichte Büretten mit Teilung in $^1/_{20}$ *cc*, welche noch

[1]) Die ganze Apparatur ist bei der Firma Ehrhardt und Metzger in Darmstadt erhältlich.

das Abschätzen von $^1/_{100}$ *cc* gestattet, für erstere eine von 25 *cc*, für letztere von 10 *cc* Inhalt. Das Ablesen der Bürette, wenn die Schwefelsäure ausgeflossen ist, erfolgt zweckmässig erst nach Beendigung der Destillation; für genaues Arbeiten ist jedesmaliges Einstellen der Natronlauge gegen die $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure erforderlich, auch schon, damit das Auge den Endpunkt der späteren Titration besser erkennen kann.

Zu bemerken ist noch, dass man sich durch einen blinden Versuch von der Reinheit der angewandten Reagenzien überzeugen muss. Ebenso ist es ratsam, jede Chilisalpeterprobe auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen. 1 *cc* $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure entspricht 0,042545 g $NaNO_3$ (log = 0,62885 — 2).

Die Faktoren zur Berechnung des Prozentgehaltes direkt aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure bei Anwendung von 10 *cc* der Lösung von 33 *g* Chilisalpeter zu 1 *l* sind

für **N**: 2,125 (log = 0,32783)
„ N_2O_5: 8,188 (log = 0,91318)
„ $NaNO_3$: 12,893 (log = 1,11318).

Der Chilisalpeter kommt in sehr verschiedenen Reinheitsgraden in den Handel, und während sich die Landwirtschaft gewöhnlich mit einer weniger guten Ware begnügt, und auch in der chemischen Industrie manche Fabrikationen keine sehr reine Ware benötigen (wie zum Beispiel Fabrikation der schwer löslichen, daher leicht zu reinigenden Nitrate des Kaliums und Baryums), ist für andere eine möglichst hochprozentige Handelsware als Ausgangsmaterial ein Erfordernis. Dies betrifft besonders die von den Bleifarbenfabriken betriebene Nitritfabrikation, welche bekanntlich darin besteht, dass überschüssiges metallisches Blei in geschmolzenen Chilisalpeter eingetragen wird, wobei die Schmelze durch ein Rührwerk beständig in Bewegung gehalten wird. Da alle hier in Betracht kommenden Salze: Natriumnitrat, -nitrit, -chlorid, -karbonat, -hydroxyd etc. leicht löslich sind, so ist die Reinigung des rohen Nitrits und Überführung in reine Handelsware mit garantiertem Gehalte von 96—98 % $NaNO_2$ ohne grosse Umstände nur möglich, wenn das Rohmaterial, der Chilisalpeter, schon sehr rein ist. Deshalb verlangen die Nitritfabrikanten, und es ist gewöhnlich kontraktlich festgelegt, dass der gelieferte Chilisalpeter 96—97 % $NaNO_3$, mindestens aber 96 %, haben muss. Ausserdem wird ein Maximalgehalt von 1 % Kochsalz gefordert, da erfahrungsgemäss Chilisalpeter mit höherem Gehalt an Chlornatrium sich schlecht verarbeiten lässt, offenbar weil dieses Salz den Schmelzpunkt des Salpeters

erhöht und die Nitritschmelze dadurch zähflüssig wird. Diesem Fehler könnte man abhelfen, wie einzuwenden wäre, indem man das Feuer unter den Schmelzkesseln verstärkte, was jedoch unzulässig ist, weil sich in der Praxis gezeigt hat, dass der Verschleiss der eisernen Schmelzkessel sich alsdann sehr vergrössert: dies muss sorgfältig verhütet werden, soll die Rentabilität der Fabrikation nicht ernstlich leiden.

Ein solcher Fall trat in mehreren hiesigen grossen Fabriken Ende des Jahres 1905 ein. Infolge Ausbleibens eines Salpeterschiffes konnte der Lieferant keine Ware der gewohnten Qualität von 96—97 % Gehalt liefern, und, da ihm kontraktlich das Recht zustand, in solchem Ausnahmefalle eine andere »gleichwertige« Ware zu liefern an Stelle der als gut erprobten Marke L von Chilisalpeter, so musste die Ersatzware verarbeitet werden. Hierbei zeigte sich der oben erwähnte Übelstand, dass durch Zähflüssigkeit der Schmelze der normale Betrieb der Nitritfabrikation gestört war. Man behalf sich schliesslich damit, die neue Ware mit dem noch vorhandenen Rest alten, guten Chilisalpeters zu mischen, so dass wenigstens keine längere Unterbrechung des Betriebes erforderlich wurde.

Da ich bei der Untersuchung nach der Methode Ulsch weniger als 96 % $NaNO_3$ fand, teilte der Lieferant die Analysenresultate der Schiffsladung Chilisalpeter mit, von welcher die fragliche Partie einen Teil ausgemacht hatte.

1. E. W. in Valparaiso fand: | R. u. F. in Valparaiso fanden:

E. W.		R. u. F.
96,09 %	Salpeter	96,21 %
0,78 «	Chlornatrium . .	0,73 «
0,27 «	schwefelsaures Salz	0,26 «
0,12 «	Unlösliches . . .	0,12 «
2,74 «	Wasser	2,68 «
100,00 %		100,00 %

2. Die Analysen eines Durchschnittsmusters der Schiffsladung in Europa und des Durchschnittsmusters der angelieferten Partie aus derselben, durch M. u. D. in Paris ergaben:

2,57 %	Wasser	2,68 %
0,23 «	schwefelsaures Natron .	0,23 «
0,61 «	Chlornatrium	0,68 «
0,11 «	Unlösliches	0,14 «
96,48 «	Salpeter durch Differenz	96,27 «
100,00 %		100,00 %

Hierhingegen wurden im Laboratorium Fresenius in Wiesbaden

$$60{,}06\,\%\ N_2O_5 = 94{,}57\,\%\ NaNO_3$$

gefunden, und meine eigenen zwei Bestimmungen nach der direkten Methode Ulsch ergaben übereinstimmend

$$60{,}02\,\%\ N_2O_5 = 94{,}50\,\%\ NaNO_3.$$

Analysen. Angewandt je 10 *cc* einer Lösung von 33 *g* Chilesalpeter zu 1 *l*.

Vorgelegt . . .	14,96 *cc* $^n/_2$	— H_2SO_4
zurück	7,63 « «	— NaOH
Verbraucht . . .	7,33 *cc* «	— H_2SO_4

Die folgenden Zahlenreihen sollen den Unterschied klar machen zwischen den durch direkte und (indirekte) Handelsanalyse erhaltenen Resultaten.

Es wurden zur Untersuchung gewählt

1. eine Durchschnittsprobe des beanstandeten Salpeters,
2. eine Durchschnittsprobe einer Partie Salpeter Marke **L**, welche sich in der Nitritfabrikation stets gut bewährt hat,
3. eine ausgesuchte, rein weisse Probe aus einer anderen Partie gleichfalls einwandsfreien Salpeters,
4. chemisch reiner Natronsalpeter, von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen.

Teilweise wurde sowohl die rohe, feuchte Ware, als auch getrocknete Proben zur Untersuchung herangezogen, da letztere sich leicht sehr fein zerkleinern lassen und verschiedene Teile derselben Probe geringere Analysendifferenzen erwarten liessen.

I. Für Nitritfabrikation ungeeigneter Salpeter.

Eine grössere Durchschnittsprobe — 10 Kilo — wurde gut gemischt, gevierteilt, und ein Viertel derselben nochmals in vier Teile geteilt. Aus jedem Viertel wurde eine Probe untersucht.

Es muss vorausgeschickt werden, dass Jod- und Bromverbindungen keine Berücksichtigung fanden, da die kleinen Mengen derselben für die meisten praktischen Zwecke belanglos sind.

Analyse der feuchten Probe.

1. Unlösliches. Je 20 *g* wurden gelöst und die Lösung nach 24stündigem Stehen durch ein doppeltes Filter filtriert, welches zuvor im Wägegläschen bei 105° getrocknet und mit demselben gewogen war. Das Trocknen des Filterrückstandes erfolgte bei derselben Temperatur. Gefunden

0,0248 — 0,0144 — 0,0230 — 0,0262 *g*
= 0,124 — 0,072 — 0,115 — 0,131 %
Mittel: **0,11 %** **Unlösliches.**

2. Wasser. Die Bestimmung der Feuchtigkeit erfolgte durch Trocknen bei 120—130° während 6 Stunden.

9,9574 — 10,4280 — 11,9246 — 12,1876 *g* verloren
0,2442 — 0,2454 — 0,3282 — 0,3222 *g*
2,452 — 2,353 — 2,752 — 2,644 %
Mittel: **2,55 Wasser.**

Zu den folgenden Bestimmungen wurden gewöhnlich 100 oder 200 *cc* der Lösungen von je 20 *g* Substanz zu 1 *l* verwendet, entsprechend 2 und 4 *g*.

3. Kalk, als Oxalat gefällt und als CaO gewogen.

Je 2 *g* ergaben — Je 4 *g* ergaben
0,0008 — 0,0004 — 0,0036 — 0,0050 *g* CaO
0,04 — 0,02 — 0,09 — 0,12 % CaO
Mittel: **0,07 %** CaO.

4. Magnesia, als Pyrophosphat gewogen.

Je 2 *g* ergaben — Je 4 *g* ergaben
0,0062 — 0,0080 — 0,0160 — 0,0170 *g* $Mg_2P_2O_7$
0,11 — 0,15 — 0,14 — 0,15 % MgO
Mittel: **0,14 %** MgO.

5. Schwefelsäure, als Baryumsulfat gewogen.

Je 2 *g* ergaben
0,0072 — 0,0070 — 0,0184 — 0,0156 *g* $BaSO_4$
0,12 — 0,12 — 0,16 — 0,13 % SO_3
Mittel: **0,13 %** SO_3
= 0,23 % Na_2SO_4.

6. Chlornatrium, als Chlorsilber gewogen.

Je 2 *g* ergaben
0,0404 — 0,0394 *g* AgCl
0,82 — 0,80 % NaCl
Mittel: **0,81 %** NaCl.

7. Kali, als Kaliumplatinchlorid gewogen.

Je 2 *g* ergaben

0,0670 — 0,0524 — 0,0630 — 0,0546 *g* K_2PtCl_6

0,65 — 0,51 — 0,61 — 0,53 % K_2O

Mittel: **0,57** % K_2O.

8. Überchlorsäure, als Chlorsilber gewogen.

Je 10 *g* wurden nach der Vorschrift von O. Förster[1]) mit 10 *g* Natriumkarbonat eine halbe Stunde geschmolzen, bis nur noch kleine Gasblasen gebildet wurden. Gefunden

0,2362 —	0,2388 *g*	AgCl
0,96 —	0,97 %	Gesamt-NaCl
Mittel:	0,96 «	NaCl
für Chlornatrium ab:	0,81 «	NaCl
für Cl_2O_7:	0,15 %	NaCl
Mittel:	**0,23** %	Cl_2O_7.

Zusammenstellung.

Die Resultate sind also für die

ausführlichere		abgekürzte	
Refraktionsanalyse			
2,55 %	Wasser		
0,11 «	Unlösliches		
0,81 «	Chlornatrium		
0,13 «	Schwefelsäure		
0,07 «	Kalk	2,55 %	Wasser
0,14 «	Magnesia	0,11 «	Unlösliches
0,57 «	Kali	0,81 «	Chlornatrium
0,23 «	Überchlorsäure	0,23 «	Natriumsulfat
95,39 «	Natriumnitrat	96,30 «	Natriumnitrat
100,00 %		100,00 %	

Da die verschiedenen aus vier Vierteilen des Musters gezogenen Proben nicht ganz gleichmäfsige Zusammensetzung zeigten, wurde zur weiteren Kontrolle aus dem Rest der Originalprobe ein Durchschnittsmuster von etwa 500 *g* gezogen und dieses 6 Stunden bei 120—130° getrocknet, sorgfältig und möglichst fein zerrieben und nochmals 6 Stunden bei derselben Temperatur getrocknet.

1) Chemiker-Zeitung 1898, S. 357.

Die Übereinstimmung der Resultate war tatsächlich eine noch bessere, wie zu erwarten war, denn während der rohe Chilisalpeter wegen seiner fettigen Beschaffenheit schwer zu zerreiben und zu mischen ist, ist dies bei der getrockneten Ware sehr leicht zu erreichen. Ein aus getrockneter Ware gezogenes Durchschnittsmuster ist viel gleichmäfsiger als ein solches aus feuchtem Chilisalpeter.

Analyse der trocknen Probe.

1. Unlösliches.

8,7594 — 17,4590 *g* ergaben
0,0088 — 0,0192 *g* Unlösliches
0,10 — 0,11 %

Mittel: **0,10** % Unlösliches.

2. Kalk. Von der Lösung von 20 *g* Salpeter zu 1 *l* wurden jedesmal 100 oder 200 *cc* angewandt, entsprechend 2 und 4 *g*. Angewandt 4 *g*. Gefunden

0,0024 — 0,0026 *g* CaO
0,06 — 0,06 % CaO

Mittel: **0,06** % CaO.

3. Magnesia. Angewandt 4 *g*. Gefunden

0,0180 — 0,0176 *g* $Mg_2P_2O_7$
0,16 — 0,16 % MgO

Mittel: **0,16** % MgO.

4. Schwefelsäure. Angewandt 4 *g*. Gefunden

0,0224 — 0,0222 *g* $BaSO_4$
0,19 — 0,19 % SO_3

Mittel: **0,19** % SO_3.

5. Chlornatrium. Angewandt 2 *g*. Gefunden

0,0370 — 0,0396 *g* $AgCl$
0,76 — 0,80 % $NaCl$

Mittel: **0,78** % $NaCl$.

6. Kali. Angewandt 2 *g*. Gefunden

0,0682 — 0,0644 *g* K_2PtCl_6
0,66 — 0,63 % K_2O

Mittel: **0,64** % K_2O.

7. Überchlorsäure. Je 5 *g* ergaben

0,1284	— 0,1386 *g*	AgCl
1,05	— 1,13 %	NaCl
Mittel:	1,09 %	NaCl
ab:	0,78 %	NaCl
für Cl_2O_7	0,31 %	NaCl
Mittel:	**0,48** %	Cl_2O_7.

Zusammenstellung.

In der zweiten Reihe sind die unter Berücksichtigung des oben gefundenen Gehaltes von 2,55 % Wasser aus diesen Ergebnissen berechneten Zahlen enthalten.

—	Wasser	2,55 %
0,10 %	Unlösliches	0,10 «
0,78 «	Chlornatrium	0,76 «
0,19 «	Schwefelsäure	0,18 «
0,06 «	Kalk	0,06 «
0,16 «	Magnesia	0,16 «
0,64 «	Kali	0,62 «
0,48 «	Überchlorsäure	0,47 «
97,59 «	Natriumnitrat	95,10 «
100,00		100,00

Nach der abgekürzten Refraktionsmethode berechnen sich

—	Wasser	2,55 %
0,10 %	Unlösliches	0,10 «
0,78 «	Chlornatrium	0,76 «
0,34 «	Natriumsulfat	0,33 «
98,78 «	Natriumnitrat	96,26 «
100,00		100,00

In zwei übereinstimmenden Bestimmungen nach der direkten Methode Ulsch wurden gefunden

$$61{,}47\ \%\ N_2O_5 = 96{,}79\ \%\ NaNO_3.$$

Analysen. Angewandt je 10 *cc* obiger Lösungen von je 20 *g* zu 1 *l*.

Vorgelegt	10,00 *cc* $^n/_2$	— H_2SO_4
zurück	5,45 « «	— NaOH
Verbraucht	4,55 *cc* «	— H_2SO_4.

Unter Berücksichtigung eines Gehaltes von 2,55 % Feuchtigkeit berechnen sich aus diesen Zahlen für die feuchte Ware

$$59{,}90\ \%\ N_2O_5 = 94{,}32\ \%\ NaNO_3.$$

II. Für Nitritfabrikation geeigneter Chilisalpeter, Marke L.

Da es von besonderer Wichtigkeit erschien, durch analytische Daten die Qualitätsbedingungen auszudrücken, denen ein für die Nitritfabrikation geeigneter Chilesalpeter genügen muss, wurde eine Durchschnittsprobe einer solchen in der Fabrikation als gut erprobten Ware im feuchten Zustande, ferner als nach dem Trocknen bei 120—130° fein zerriebene und nochmals 6 Stunden bei derselben Temperatur getrocknete Ware untersucht, ferner unter III eine ausgesuchte Probe eines rein weissen Chilesalpeters aus einer anderen Sendung, welche gleichfalls sich in der Nitritfabrikation bewährt hatte.

Analyse der feuchten Probe.

1. Wasser.

12,5220	—	8,2010 *g* verloren
0,1710	—	0,1260 *g*
1,37	—	1,54 %
	Mittel:	**1,45** % Wasser.

2. Unlösliches.

44,9728	—	34,1866 *g* gaben
0,0372	—	0,0232 *g* unlöslichen Rückstand
0,08	—	0,07 %
	Mittel:	**0,07** % Unlösliches.

3. Kalk. Von der Lösung von je 20 *g* zu 1 Liter wurden 200 oder 100 *cc* = 4 oder 2 *g* angewandt.

Angewandt 4 *g*. Gefunden:

0,0034	—	0,0036 *g* CaO
0,09	—	0,09 % CaO
	Mittel:	**0,09** % CaO.

4. Magnesia. Angewandt 4 *g*. Gefunden:

0,0138	—	0,0114 *g* $Mg_2P_2O_7$
0,13	—	0,10 % MgO
	Mittel:	**0,11** % MgO

5. Schwefelsäure. Angewandt 4 *g*. Gefunden:

0,0114 — 0,0100 *g* $BaSO_4$
0,10 — 0,09 % SO_3
Mittel: **0,09** % SO_3
= 0,16 % Na_2SO_4.

6. Chornatrium. Angewandt 2 *g*. Gefunden:

0,0236 — 0,0260 *g* AgCl
0,48 — 0,53 % NaCl
Mittel: **0,50** % NaCl.

7. Kali. Angewandt 2 *g*. Gefunden:

0,0432 — 0,0422 *g* K_2PtCl_6
0,42 — 0,41 % K_2O
Mittel: **0,41** % K_2O

8. Überchlorsäure. Angewandt 5 *g*. Gefunden:

0,0896 — 0,0718 *g* AgCl
0,71 — 0,53 % NaCl
Mittel: 0,62 % NaCl
ab 0,50 % NaCl
für Cl_2O_7 0,12 % NaCl
Mittel: **0,19** % Cl_2O_7.

Zusammenstellung.

Die Resultate sind für die

ausführlichere		abgekürzte	
Refraktionsanalyse			
1,45 %	Wasser		
0,07 «	Unlösliches		
0,50 «	Chlornatrium		
0,09 «	Schwefelsäure		
0,09 «	Kalk	1,45 %	Wasser
0,11 «	Magnesia	0,07 «	Unlösliches
0,41 «	Kali	0,50 «	Chlornatrium
0,19 «	Überchlorsäure	0,16 «	Natriumsulfat
97,09 «	Natriumnitrat	97,82 «	Natriumnitrat
100,00		100,00	

Zwei übereinstimmende Bestimmungen nach Ulsch ergaben:

$61{,}47\,\%$ $N_2O_5 = 96{,}79\,\%$ $NaNO_3$.

Analysen. Angewandt je 10 *cc* obiger Lösungen von 20 *g* zu 1 Liter.

Vorgelegt	10,00 *cc*	$^n/_2$-H_2SO_4
zurück	5,45 «	« -NaOH
Verbraucht	4,55 *cc*	« -H_2SO_4.

– – – – –

Analyse der trockenen Probe.

1. Unlösliches.

18,3570 — 26,0688 *g* gaben
0,0122 — 0,0240 *g* unlöslichen Rückstand
0,07 — 0,09 %
Mittel; **0,08** % Unlösliches.

2. Kalk. Von der Lösung von je 20 *g* zu 1 Liter wurden je 200 oder 100 *cc* = 4 oder 2 *g* angewandt.

Angewandt 4 *g*. Gefunden:
0,0030 — 0,0038 *g* CaO
0,08 — 0,09 % CaO
Mittel: **0,08** % CaO.

3. Magnesia. Angewandt 4 *g*. Gefunden:
0,0118 — 0,0124 *g* $Mg_2P_2O_7$
0,11 — 0,11 % MgO
Mittel: **0,11** % MgO.

4. Schwefelsäure. Angewandt 4 *g*. Gefunden:
0,0154 — 0,0152 *g* $BaSO_4$
0,13 — 0,13 % SO_3
Mittel: **0,13** % SO_3
= 0,23 % Na_2SO_4.

5. Chlornatrium. Angewandt 2 *g*. Gefunden:
0,0244 — 0,0242 *g* AgCl
0,50 — 0,50 % NaCl
Mittel: **0,50** % NaCl.

6. Kali. Angewandt 2 *g*. Gefunden:
0,0462 — 0,0450 *g* K_2PtCl_6
0,45 — 0,44 % K_2O
Mittel: **0,44** % K_2O.



7. **Überchlorsäure.** Angewandt je 5 *g*. Gefunden:

0,0878	—	0,0826 *g* AgCl
0,72	—	0,67 % NaCl
	Mittel:	0,69 % NaCl
	ab	0,50 % NaCl
	für Cl_2O_7	0,19 % NaCl
	Mittel:	**0,30** % Cl_2O_7.

Zusammenstellung.

—	Wasser	1,45 %
0,08 %	Unlösliches . . .	0,08 «
0,50 «	Chlornatrium . .	0,49 «
0,13 «	Schwefelsäure . .	0,13 «
0,08 «	Kalk	0,08 «
0,11 «	Magnesia . . .	0,11 «
0,44 «	Kali	0,43 «
0,30 «	Überchlorsäure .	0,30 «
98,36 «	Natriumnitrat . .	96,93 «
100,00 %		100,00 %

Nach der abgekürzten Refraktionsmethode berechnen sich

—	Wasser	1,45 %
0,08 %	Unlösliches . . .	0,08 «
0,50 «	Chlornatrium . .	0,49 «
0,23 «	Natriumsulfat . .	0,23 «
99,19 «	Natriumnitrat . .	97,75 «
100,00 %		100,00 %

In zwei übereinstimmenden Bestimmungen nach Ulsch wurden gefunden

$$62{,}55\ \%\ N_2O_5 = 98{,}49\ \%\ NaNO_3.$$

Analysen. Angewandt je 10 *cc* der Lösungen von 20 *g* zu 1 Liter.

Vorgelegt . . .	9,98 *cc* $^n/_2$ —	H_2SO_4
zurück	5,35 « «	NaOH
Verbraucht . . .	4,63 *cc* «	H_2SO_4

Unter Berücksichtigung eines Gehaltes von 1,45 % Feuchtigkeit **berechnen** sich aus diesen Zahlen für die feuchte Ware

$$61{,}64\ \%\ N_2O_5 = 96{,}98\ \%\ NaNO_3.$$

III. Weisser Chilisalpeter von guter Beschaffenheit.

1. Wasser.

13,3272 — 15,3316 — 16,1008 — 14,6488 *g* verloren
0,1770 — 0,2094 — 0,2268 — 0,2036 *g*
1,328 — 1,366 — 1,408 — 1,390 %

Mittel: **1,37** % Wasser.

2. Unlösliches. Je 50 *g* gaben
0,0006 — 0,0132 — 0,0064 — 0,0038 *g* unlöslichen Rückstand
0,001 — 0,026 — 0,013 — 0,008 %

Mittel: **0,01** % Unlösliches.

3. Kalk. Von der Lösung von je 50 *g* zu 1 Liter wurden be den folgenden Bestimmungen 200, 100 und 50 *cc* = 10. 5, und 2,5 angewandt.

Angewandt je 10 *g*. Gefunden
0,0046 — 0,0098 — 0,0092 — 0,0090 *g* Ca O
0,05 — 0,10 — 0,09 — 0,09 % Ca O

Mittel: **0,08** % Ca O.

4. Magnesia. Angewandt je 10 *g*. Gefunden
0,0220 — 0,0226 — 0,0230 — 0,0300 *g* $Mg_2 P_2 O_7$
0,08 — 0,08 — 0,08 — 0,11 % Mg O

Mittel: **0,09** % Mg O

5. Schwefelsäure. Angewandt je 10 *g*: Gefunden
0,0174 — 0,0168 — 0,0176 — 0,0160 *g* $Ba SO_4$
0,06 — 0,06 — 0,06 — 0,05 % SO_3

Mittel: **0,06** % SO_3.

6. Chlornatrium. Angewandt je 5 *g*. Gefunden
0,0434 — 0,0440 — 0,0434 — 0,0438 *g* Ag Cl
0,35 — 0,36 — 0,35 — 0,36 % Na Cl

Mittel: **0,35** % Na Cl

7. Kali. Angewandt je 2,5 *g*. Gefunden
0,0392 — 0,0390 — 0,0384 — 0,0396 *g* $K_2 Pt Cl_6$
0,30 — 0,30 — 0,30 — 0.31 % $K_2 O$

Mittel: **0,30** % $K_2 O$
= 0,47 % K Cl

8. Natron. Angewandt je 2,5 *g*. Gefunden

1,6856 — 1,7148 — 1,6884 — 1,6874 *g* K Cl + Na Cl
67,42 — 68,59 — 67,54 — 67,50 % K Cl + Na Cl
Mittel: 67,76 % K Cl + Na Cl
ab 0,47 % K Cl

67,29 % Na Cl
Mittel: **35,71** % Na_2O.

9. Überchlorsäure. Angewandt je 5 *g*. Gefunden

0,0586 — 0,0634 — 0,0628 — 0,0624 *g* Ag Cl
0,48 — 0,52 — 0,51 — 0,51 % Na Cl
Mittel: 0,51 % Na Cl
ab 0,35 % Na Cl

für Cl_2O_7 0,16 % Na Cl
Mittel: **0,25** % Cl_2O_7

Zusammenstellung.

Die Resultate sind für die

ausführlichere			abgekürzte	
	Refraktionsanalyse			
1,37 %	Wasser			
0,01 «	Unlösliches			
0,35 «	Chlornatrium			
0,06 «	Schwefelsäure			
0,08 «	Kalk			
0,09 «	Magnesia		1,37 %	Wasser
0,30 «	Kali		0,01 «	Unlösliches
0,25 «	Überchlorsäure		0,35 «	Chlornatrium
35,71 «	Natron	97,49 %	0,11 «	Natriumsulfat
61,78 «	Salpetersäure	Natriumnitrat	98,16 «	Natriumnitrat
100,00 %			100,00 %	

Vier übereinstimmende Bestimmungen nach Ulsch ergaben

$$61,82\ \%\ N_2O_5 = 97,34\ \%\ NaNO_3.$$

Analysen. Angewandt je 5 *cc* der Lösungen von 50 *g* zu 1 Liter.

Vorgelegt . . .	14,96 *cc* $^n/_2$ —	H_2SO_4
zurück	9,24 « «	Na OH
Verbraucht . . .	5,72 *cc*	H_2SO_4

IV. Reiner Natronsalpeter.

Die Brauchbarkeit und absolute Genauigkeit der direkten Methode Ulsch ist so oft bewiesen worden,[1]) dass es weiter keiner Untersuchungen darüber bedürfte. Wenn nachstehend noch 4 Bestimmungen des Gehaltes von reinem Natriumnitrat (pro analysi Merck) gegeben werden, so geschieht dies lediglich der Vollständigkeit wegen.

50 *g* reines Natriumnitrat wurden bei 120—130° einige Stunden getrocknet, dann fein zerrieben und nochmals 6 Stunden bei derselben Temperatur getrocknet.

Von der Lösung, enthaltend 33 *g* im Liter, wurden je 10 *cc* angewandt.

Vorgelegt	14,97 —	14,97 —	14,98 —	14,98 *cc*	$^n/_2$—H_2SO_4
zurück	7,21 —	7,21 —	7,23 —	7,23 »	» —NaOH
Verbraucht	7,76 —	7,76 —	7,75 —	7,75 *cc*	$^n/_2$—H_2SO_4

Mittel 7,755 *cc*

$= 63,50\,\%\ N_2O_5 = 99,98\,\%\ NaNO_3$.

Aus vorstehenden Beobachtungen ergibt sich:

1. Die direkte Methode Ulsch gibt genaue Zahlen für den Gehalt von Chilisalpeter an Natriumnitrat.
2. Die indirekte (Refraktions-) Methode ist ungenau und gibt stets den Gehalt des Chilisalpeters an Natriumnitrat (bis um 1,5 %) zu hoch an. Die Resultate nach beiden Methoden nähern sich um so mehr, je reiner der zu untersuchende Chilisalpeter ist.
3. Soweit das vorliegende Zahlenmaterial den Schluss zulässt, ist für den zur Nitritfabrikation bestimmten Chilisalpeter auch ein Gehalt an Perchlorat wichtig, so zwar, dass an solchen Salpeter neben einem Garantiegehalt von 96—97 % $NaNO_3$ auch als Anforderung gestellt werden sollte, nicht bloss dass derselbe höchstens 1 % Chlornatrium enthalten dürfte: sondern, da ein Gehalt an Perchlorat dadurch schädlich wirkt, dass es beim Schmelzprozess in Chlornatrium übergeht, sollte man verlangen, dass ein zur Nitritfabrikation geeigneter Chilisalpeter auch nach halbstündigem Schmelzen für sich oder unter Zusatz

[1]) U. a. von G. Lunge, Alberti u. Hempel. Chem. Industrie 1892, S. 91.

von Natriumkarbonat oder anderen die Zersetzung des Perchlorats befördernden Mitteln (Kalk, Braunstein etc.) einen Maximalgehalt von 1 % Chlornatrium zeigt.

Man darf sich wohl der Hoffnung hingeben, dass die Salpeterproduzenten sich in Zukunft den Wünschen der Käufer wegen Verwendung und Anerkennung der guten, direkten Untersuchungsmethoden nicht mehr widersetzen und darauf verzichten werden, sich bis zu 1½ % des Chilisalpeters als Natriumnitrat bezahlen zu lassen, welche gar kein solches sind, zumal anscheinend die auf fabrikatorische Gewinnung von Nitraten aus dem Stickstoff der Luft zielenden Arbeiten Erfolg versprechen; die drohende Konkurrenz dürfte die Verkäufer nachgiebiger als bisher machen.

Über Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung.

Von

E. Rupp.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin[1]) wurde unlängst von F. Raschig der sehr empfehlenswerte Vorschlag gemacht, die etwas schleppend verlaufende Direkttitration der salpetrigen Säure mittels Permanganats als Resttitration zu handhaben, derart, dass die Nitritlösung mit einem Überschuss von Permanganat versetzt und dieser nach erfolgter Ansäuerung, sowie entsprechender Reaktionsdauer, zurückbestimmt wird. Raschig verfährt also in derselben Weise, wie in den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln[2]) zur Bestimmung der salpetrigen Säure im Trinkwasser vorgeschlagen ist. Während jedoch diese den Chamäleonüberschuss mit Anwendung von Eisenammonsulfatlösung ermitteln lassen, benützt Raschig hierzu die zweifellos weitaus exakteste und einfachste — in praxi merkwürdigerweise so wenig geübte — Volhard'sche Methode mit Jodkalium und $^{n}/_{10}$-Thiosulfatlösung.

In einer mit Herrn cand. chem. Hartmann unternommenen Arbeit »Über jodoxydimetrische Agenzien«, die bereits vor einigen Monaten

1) **38.** 3911.
2) 1899. II S. 156.

als Dissertation bei der philosophischen Fakultät in **Freiburg i. B.** eingereicht worden ist, hatten wir uns gleichfalls mit oxydimetrischen Restbestimmungen der salpetrigen und anderer Säuren befasst, wovon hier einiges mitgeteilt werden mag.

Für die Resttitration nach Volhard und die Resultatberechnung bleibt es offenbar völlig gleichgiltig, in welcher Art von Lösung der vorausgegangene Oxydationsprozess von statten ging. So zogen wir sowohl angesäuerte wie alkalische Permanganatlösung zur Verwendung heran. Hierbei zeigte sich, dass in alkalischer Permanganatlösung die Oxydation rascher und energischer verlaufen kann als in saurer Lösung, so dass es in solchen Fällen rationeller ist, die Oxydation in alkalischer Lösung vorzunehmen und erst vor der Rücktitration des Permanganatüberschusses, also vor dem Jodkaliumzusatze, mit Schwefelsäure anzusäuern.

Während zum Beispiel Ameisensäure zur Oxydation in alkalischer Lösung einer Reaktionsdauer von etwa 20 Minuten bedarf, ist in saurer Lösung die Zeit auf das mehrfache hiervon zu bemessen. Cyanwasserstoff wird durch Permanganat in saurer Lösung so langsam angegriffen, dass nach einstündiger Einwirkungsdauer nahezu alles Permanganat jodometrisch wiedergefunden wird. In alkalischer Lösung hingegen tritt fast momentan Reduktion des Permanganats zu Manganat ein.

Es mögen die auf Ameisensäure und salpetrige Säure sich beziehenden Versuche hier folgen. Man wird daraus ersehen können, dass das Verfahren besonders zur oxydimetrischen Bestimmung flüchtiger Säuren mit Vorteil verwendbar sein wird.

Ameisensäure: Als die gebräuchlichste Bestimmungsweise für das Formiation kommt die Methode von Lieben[1]) in Betracht. Hiernach wird die Ameisensäure-, beziehungsweise Formiatlösung mit Soda alkalisch gemacht und bei Wasserbadtemperatur so lange mit Chamäleonlösung titriert, bis nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Lösung rötlich erscheint. Wie die Erfahrung lehrt, ist das Verfahren ein recht langwieriges. Einesteils ist die Oxydationsgeschwindigkeit eine ziemlich träge, andernteils senkt sich das gebildete Mangansuperoxydhydrat sehr langsam nieder, so dass der Reaktionsendpunkt nur schwierig zu erkennen ist.

---

1) Monatshefte für Chemie **14**, 746 und **16**, 219.

Als Resttitration gehandhabt, wurden geeignet gewählte Volumina der etwa einprozentigen Ameisensäurelösung mit einem Überschuss von etwa $^{n}/_{10}$-Permanganatlösung vermischt, teils zirka 25 *cc* verdünnte Schwefelsäure, teils etwa 1 *g* reine trockene Soda den Versuchsproben zugesetzt und nach verschieden langem Stehen, teils in der Kälte, teils in der Wärme, der Permanganatüberschuss zurückgenommen. Es ist zu bemerken, dass der in den alkalisch gemachten Proben auftretende Mangansuperoxydhydrat-Niederschlag nach Zusatz von Säure und Jodkalium augenblicklich in Lösung geht, so dass die Titration hierdurch in keiner Weise verzögert wird.

1. Oxydation in saurer Lösung bei Zimmertemperatur.

Angewandt	Reaktionsdauer	Von 25 *cc* angewandter $^{n}/_{10}$-Permanganatlösung verbraucht
0,0181 *g* H.COOH = 7,87 *cc* $^{n}/_{10}$-Permanganatlösung	1/2 Stunde	1,1 *cc* = 13,9 %
	3/4 „	1,52 „ = 19,3 „
	1 1/4 „	2,44 „ = 30,0 „
	1 3/4 „	3,64 „ 46,2 „
	2 Stunden	4,49 „ = 57,0 „
	2 1/2 „	4.96 „ = 63,1 „
	10 „	6.40 „ = 81,0 „

Die Reaktion kommt in für die Praxis möglicher Zeit überhaupt nicht zu Ende.

2. Oxydation in saurer Lösung bei Wasserbadtemperatur von 50—60°.

Angewandt	Reaktionsdauer	Von 15 *cc* angewandter $^{n}/_{10}$-Permanganatlösung verbraucht
0,0181 *g* H.COOH = 7,87 *cc* $^{n}/_{10}$-Permanganatlösung	20 Minuten	3 *cc* = 38,1 %
	30 „	6.71 „ = 85,3 „
	40 „	7.33 „ = 93,1 „
	40 „	6,93 „ = 88,0 „
	40 „	6,93 „ = 88.0 „
	60 „	7,88 „ = 100,1 „
	60 „	7,58 „ = 96,3 „
	60 „	7,8 „ = 99,1 „

Nach etwa 1 Stunde hat sich bei erhöhter Temperatur der Umsatz quantitativ vollzogen. Die Flüchtigkeit der Ameisensäure äussert sich in den schwankenden Resultaten.

3. Oxydation in sodaalkalischer Lösung auf dem Wasserbade.

Angewandt	Reaktionsdauer	Von 20 cc angewandter n/10-Permanganatlösung verbraucht
0,0181 g H . COOH 7,87 cc n/10-Permanganatlösung	10 Minuten	7,82 cc = 99,2 %
	10 „	7,82 „ = 99,2 „
	10 „	7,9 „ = 100,6 „
	10 „	7,95 „ = 101 „
	20 „	7,93 „ = 100,4 „
	30 „	7,95 „ = 101 „
	60 „	7,94 „ = 100,9 „

Die Reaktion ist innerhalb 10—20 Minuten zu Ende, so dass diese Versuchsanordnung als die zweckentsprechendste zu bezeichnen ist.

In kurzer Zusammenfassung gestaltet sich die Bestimmungsweise für Ameisensäure wie folgt: Man bringt in einer Glasstöpselflasche ein abgemessenes Volum der sehr schwachen, weniger als einprozentigen Ameisensäure oder Formiatlösung mit einem beträchtlichen Überschusse ungefähr $^1/_{10}$ normaler Permanganatlösung genau ermittelten Thiosulfattiters zusammen, spült mit etwas Wasser nach, gibt etwa 0,5 *g* reiner trockener Soda hinzu und erwärmt etwa 15—30 Minuten im Wasserbad. Nach dem Erkalten verdünnt man alsdann mit zirka 75 *cc* Wasser, gibt etwa 25 *cc* verdünnte Schwefelsäure und 1—2 *g* Jodkalium hinzu, nach dessen Lösung das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung titriert wird.

Die Berechnung der Resultate ergibt sich aus folgenden Ansätzen:

$$1\,HCOOH + 1\,O = H_2O + CO_2.$$

$$1\,HCOOH = 1\,O = \frac{2\,KMnO_4}{5} = 2 \text{ Thiosulfat.}$$

$$\frac{HCOOH}{2} = 1 \text{ Thiosulfat.}$$

$$\frac{HCOOH}{20000} = 0{,}0023\,g = 1\,cc\ ^n/_{10}\text{-Thiosulfatlösung.}$$

Endlich mag noch eine Versuchsreihe mit 10 *cc* einer 0,269-prozentigen Ameisensäure + 25 *cc* $^n/_{10}$-Permanganatlösung aufgeführt werden, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur teils mit teils ohne alkalische Zusätze durchgeführt worden war.

Reaktionsdauer	Zusatz und $^n/_{10}$-Permanganat-Verbrauch			Berechneter $^n/_{10}$-Permanganat-Verbrauch 11,71 *cc* = 100%.
	0	NaOH 0,2 *g*	Na_2CO_3 0,5 *g*	
	cc	*cc*	*cc*	
5 Minuten	9,44	—	9,8	
10 „	10,82	6,85	11,12	
10 „	—	—	11,3	
20 „	11,42	—	11,61	
20 „	11,62	—	—	
30 „	—	7,85	11,68	
1 Stunde	11,65	—	11,6	
2 Stunden	—	10,5	11,62	
6 „	—	11,05	11,70	
15 „	11,70	11,69	11,69	

Die Serie ist praktisch ohne Belang, da es hierbei einer Reaktionsdauer von etwa 6—12 Stunden bedarf — und zwar in sodaalkalischer Lösung; in ätzalkalischer Lösung ist die Oxydationsgeschwindigkeit eine erheblich geringere.

Bei Wasserbadtemperatur wie oben angegeben oxydiert, war in 20—30 Minuten der theoretische Verbrauch von 11,69—11,72 *cc* erreicht worden.

S a l p e t r i g e S ä u r e. Betreffs dieser ist nachstehend nur noch zu erweisen, dass die Bestimmung nach dem Permanganatüberschussverfahren ebensowohl in sodaalkalischer wie in saurer Lösung erfolgen kann.

Zu den betreffenden Versuchen diente eine Natriumnitritlösung, deren Gehalt an $NaNO_2$ durch direkte Permanganattitration nach L u n g e zu 0,3605 % ermittelt worden war.

10 *cc* dieser Lösung wurden mit 25 *cc* $^n/_{10}$-Permanganatlösung versetzt und teils mit Schwefelsäure angesäuert, teils mit etwas Soda

alkalisch gemacht. Hernach wurde bei gewöhnlicher Temperatur etwas stehen gelassen und endlich in saurer Lösung nach Volhard austitriert.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$-Thiosulfatverbrauch der angesäuerten Proben	$^n/_{10}$-Thiosulfatverbrauch der soda-alkalischen Proben	
5 Minuten	10,46	10,43	Berechneter $^n/_{10}$-Permanganat-Verbrauch 10,45 *cc* = 100 %
5 „	10,44	10,44	
10 „	—	10,43	
10 „	—	10,46	
30 „	—	10,46	
30 „	-	10,43	
60 „	10,45	10,44	

Wie zu ersehen, bedarf es nur einer kurzen Reaktionsdauer, um Nitrite mit Permanganat auch in alkalischer Lösung zu oxydieren. Es mag als ein Vorteil erachtet werden, dass ein Entweichen von Salpetrigsäuredämpfen hierbei ausgeschlossen ist. Bekanntlich ist man hierdurch veranlassten Fehlern bei der direkten Titration ausgesetzt, indem man richtige Resultate nur dann erhält, wenn man die Nitritlösung zur angesäuerten Permanganatlösung fügt, hingegen Unterwerte zu verzeichnen hat, wenn man die Chamäleonlösung zur angesäuerten, selbst auf mehrere 100 *cc* verdünnten Nitritlösung zu setzen versucht.

Kurz zusammengefasst gestaltet sich die Nitrittitration mit alkalischer Permanganatlösung wie folgt.

Ein geeignetes Volum der höchstens 1-prozentigen Nitritlösung bringt man mit einem reichlichen Überschusse ungefähr $^1/_{10}$-normaler Permanganatlösung bekannten Titers zusammen, spült mit ganz wenig Wasser nach, setzt etwa 1 *g* Soda hinzu und lässt zirka 10 Minuten stehen. Hierauf wird mit etwa 75 *cc* Wasser verdünnt und angesäuert. Nach Zugabe von 1 *g* Jodkalium wird nunmehr das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Dass alle salpetrige Säure oxydiert war, erkennt man daran, dass die austitrierten Proben sich nicht alsbald wieder färben.

Berechnung: 1 NO_2' = 1O = 2 Thiosulfat. 2,3 *mg* NO_2' = 1 *cc* $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung.

Pharm.-chem. Institut der Universität Marburg.

Über die Grenzen der Fällung mit Ammonsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen.

2. Abhandlung.

Von

Thomas Osborne und Isaak F. Harris.[1])

In der ersten Abhandlung über obiges Thema (siehe diese Zeitschrift Band 43, Seite 378) fanden die Autoren, dass in einigen Fällen, nachdem der Sättigungsgrad einen Punkt erreicht hatte, bei welchem praktisch alle Proteïnsubstanz gefällt war, dennoch eine kleine Menge in Lösung verblieb, die nur dadurch vollständig entfernt werden konnte, dass man den Sättigungsgrad bis zu einer erheblichen Ausdehnung hinauftrieb. So wurde Korylin, das Globulin der Haselnuss, zuerst gefällt, wenn 10 *cc* seiner Lösung Ammonsulfat gleich 3,7 *cc* einer gesättigten Lösung dieses Salzes enthielten, und nun wurde fast alles davon gefällt, sobald man die Konzentration auf einen Gehalt brachte, der 5,3 *cc* entsprach. Steigerte man die Konzentration noch weiter, so blieben doch noch Proteïnspuren in Lösung, bis der Gehalt 6,6 *cc* entsprach. Ob es sich hierbei um ein anderes Proteïn oder um ein Alterationsprodukt des Korylins handelt, war nun erst zu studieren, und die Untersuchung führte zu dem unerwarteten Schlusse, dass zur Unterscheidung verschiedener Proteïne in einem Extrakte die Ammonsulfatmethode nicht jene Gewähr liefert, die man ihr zugetraut hat.

Um zu bestimmen, ob die Fällungsgrenzen eines Präparates dieselben bleiben, nachdem es gewaschen und getrocknet wurde, wie vorher, da es aus dem Extrakte abgeschieden wurde, behandelte man 2100 *g* feinen, ölfreien Haselnussmehles mit 10-prozentiger Kochsalzlösung, filtrierte den Auszug klar und dialysierte ihn 7 Tage lang. Die hierbei entstehende Korylinfällung wurde abfiltriert und in einer zu einem Zehntel gesättigten Ammonsulfatlösung gelöst. Zu der vollständig klaren Lösung setzte man soviel gesättigte Ammonsulfatlösung, dass das aufgelöste Salz einer Mischung von 40 *cc* der gesättigten Lösung und 60 *cc* Wasser entsprach oder einer $^{4}/_{10}$-Lösung. Natürlich wurde das in der $^{1}/_{10}$-Lösung vorhandene Sulfat hierbei in Rechnung gezogen.

Als nunmehr ein ganz geringer Niederschlag entstand, wurde er abfiltriert und weggeworfen und die Konzentration der Lösung an Sulfat

---

[1]) Nach dem American Journal of Physiology Vol. XIII, 1. Juni 1905, No. V, bearbeitet und übersetzt von Dr. Griessmayer.

auf $^5/_{10}$ gesteigert. Hierdurch entstand ein starker Niederschlag, der sich bald zu einer zusammenhängenden Schicht absetzte, wovon man die Lösung klar abgoss und ihren Sulfatgehalt auf $^6/_{10}$ erhöhte. Hierdurch entstand ein flockiger Niederschlag, der abfiltriert wurde. Das Filtrat enthielt nur noch wenig Proteïn und wurde nicht weiter untersucht.

Die zwei Fraktionen, die aus dem Extrakt abgeschieden worden waren, No. 1, zwischen $^4/_{10}$ und $^5/_{10}$, und No. 2, zwischen $^5/_{10}$ und $^6/_{10}$ Sättigung, wurden jede für sich in 10-prozentiger Kochsalzlösung gelöst und das Globulin durch Dialyse gefällt. Die Niederschläge, die sich nach 6 Tagen gebildet hatten, wurden abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. No. 1 wog 57 *g*, No. 2 wog 14,84 *g*. Unmittelbar nachdem diese Präparate dargestellt waren, wurden die Fällungsgrenzen nach der in Abhandlung 1 beschriebenen Methode bestimmt.

2,5 *g* wurden in 50 *cc* einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung aufgelöst, klar filtriert und die Lösung zu doppelten Bestimmungen verwendet.

Das Resultat wird in *cc* der gesättigten Ammonsulfatlösung ausgedrückt, die in 10 *cc* der Lösung enthalten sind; sowohl das Sulfat, das in der zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung enthalten ist, die in den 2 *cc* der genommenen Proteïnlösung stecken, sowie jenes, das man nehmen musste, um das Gesamtvolumen auf 10 *cc* zu bringen, wurde in Anrechnung gebracht.

No. 1 0,4—0,5.

	I	II
Untere Grenze	1,9 *cc*	1,9 *cc*.
Obere Grenze	4,3 *cc*	4,2 *cc*.

Nachdem dieses Präparat 6 Monate lang in zugestöpselten Flaschen aufbewahrt worden war, wurden diese Bestimmungen wiederholt:

Untere Grenze	1,9 *cc*.
Obere Grenze	4,51 *cc*.

Unter denselben Bedingungen gab No. 2 frisch dargestellt folgende Ziffern:

No. 2 0,5—0,6.

	I	II
Untere Grenze	2,15 *cc*	—
Obere Grenze	4,60 *cc*	4,60 *cc*.

Nach sechsmonatlicher Aufbewahrung:

Untere Grenze	2,3 *cc*	—
Obere Grenze	4,5 *cc*	—

Aus diesen Ergebnissen müssen wir folgern, dass wenn auch beim Aufbewahren kaum eine Änderung eintritt, so doch die Fällungsgrenzen des isolierten Proteïns in keinem Falle dieselben waren wie vor der Abscheidung, sondern entschieden niedriger, so dass die Fraktionen, die in Lösung blieben, als das ursprüngliche Extrakt zu $^4/_{10}$ mit Ammonsulfat gesättigt war, in erheblicher Menge bei einer Konzentration unter $^4/_{10}$ Sättigung gefällt wurden, nachdem sie in Kochsalzlösung aufgelöst, durch Dialyse gefällt, gewaschen und getrocknet waren.

Zunächst nun wurde diese Methode auf ein Globulin aus der gelben Lupine angewendet, das nach den Autoren (Journal of the American chemical Society 1897 **19**, 454) aus zwei verschiedenen Proteïnsubstanzen besteht.

600 *g* des gemischten Globulins, das durch Kochsalzlösung aus dem Lupinensamen ausgezogen und durch Dialyse gefällt worden war, wurden in einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Ammonsulfatlösung gelöst und zu der klaren Lösung gesättigte Sulfatlösung bis zur $^5/_{10}$ Sättigung zugesetzt. Es schied sich ein halbflüssiger Niederschlag I aus, der in 600 *cc* einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung gelöst wurde; man setzte noch 500 *cc* der gesättigten hinzu, so dass man nahezu eine zu $^5/_{10}$ gesättigte Lösung erhielt.

Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde in 300 *cc* einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Lösung gelöst und durch 250 *cc* einer gesättigten Sulfatlösung wieder gefällt. Die so niedergeschlagene Substanz wurde wieder in 10-prozentiger Kochsalzlösung gelöst und diese Lösung mehrere Tage dialysiert. So erhielt man Präparat 1.

Die Lösung, aus welcher die obige Substanz abgeschieden worden war, nachdem sie auf eine $^5/_{10}$ Sättigung gebracht worden war, wurde mit so viel gesättigter Sulfatlösung vermischt, dass eine $^6/_{10}$ Sättigung entstand, und die Lösung von dem hierdurch entstandenen Niederschlag abgegossen. Der letztere, zusammen mit dem Niederschlage, den man erhielt, als man das Filtrat von der zweiten Fällung von I bei der $^5/_{10}$ Sättigung auf $^6/_{10}$ steigerte, wurde in 1000 *cc* einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung wieder aufgelöst und die klare Lösung auf eine $^5/_{10}$ Sättigung gebracht. Sie blieb vollständig klar. Nun steigerte man die Sättigung auf $^6/_{10}$, wodurch Niederschlag II entstand. Dieser wurde mit dem Niederschlage vereint, den man erhielt, indem man das Filtrat von der dritten Fällung von I bei einer $^5/_{10}$ Sättigung auf $^6/_{10}$ steigerte und alles wurde dann in 500 *cc* einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung wieder

aufgelöst. Die Lösung wurde dadurch gefällt, dass man die Sättigung auf $^6/_{10}$ steigerte und der Niederschlag wurde auf demselben Wege noch einmal gefällt. Das Schlussprodukt wurde dann in 10-prozentiger Kochsalzlösung gelöst, die klare Lösung mehrere Tage dialysiert und die hierbei ausgeschiedene Substanz mit Wasser gewaschen: Präparat 2.

Das Filtrat von der ersten Fällung von II bei einer $^6/_{10}$ Sättigung wurde bis zu $^7/_{10}$ gesättigt und der so gefällte Niederschlag zugleich mit demjenigen, den man erhielt, indem man das Filtrat von dem zweiten Niederschlag von II bei einer $^6/_{10}$ Sättigung auf $^7/_{10}$ brachte, wurde in 500 *cc* einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Lösung aufgelöst und ihre Konzentration auf $^7/_{10}$ erhöht. Der hierdurch entstandene Niederschlag III wurde in 10-prozentiger Kochsalzlösung gelöst und die klare Lösung mehrere Tage dialysiert, wodurch man Präparat 3 erhielt, das mit Wasser tüchtig ausgewaschen wurde. Die von den Wiederfällungen von II und III zurückbleibenden Lösungen, aus welchen das bei einer $^7/_{10}$ Sättigung gefällte Proteïn abgeschieden worden war, wurden vereinigt und mit Ammonsulfat gesättigt. Der entstandene Niederschlag wurde in Kochsalzlösung aufgelöst und die klare Lösung einige Zeit dialysiert. Der gut ausgewaschene Niederschlag lieferte Präparat 4.

Die Fällungsgrenzen dieser wiederholt gefällten Fraktionen wurden bestimmt, bevor man dieselben mit Alkohol wusch oder über Schwefelsäure trocknete. Die verwendeten Lösungen enthielten ungefähr 5% Substanz, in $^1/_{10}$ gesättigter Sulfatlösung gelöst.

Nachdem diese Bestimmungen gemacht waren, wurden die Präparate mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie hatten dann untenstehende Gewichte. Nach sechsmonatlicher Aufbewahrung in verstöpselten Flaschen wurden die Fällungsgrenzen wiederum bestimmt:

Präparat 1. 0,0—0,5; Gewicht 30 *g*.

	Sofort	Nach 6 Monaten
Untere Grenze . . .	—	3,25 *cc*.
Obere Grenze . . .	5,5 *cc*.	5,50 *cc*.

Präparat 2. 0,5—0,6; Gewicht 105 *g*.

	Sofort	Nach 6 Monaten
Untere Grenze . . .	3,7 *cc*.	3,7 *cc*.
Obere Grenze . . .	5,5 *cc*.	5,5 *cc*.

Präparat 3. 0,6—0,7: Gewicht 113 *g*.

	Sofort	Nach 6 Monaten
Untere Grenze . . .	3,7 *cc*.	3,8 *cc*.
Obere Grenze . . .	6,4 *cc*.	6,4 *cc*.

Präparat 4. 0,7 — 1,0; Gewicht 66 *g*.

	Sofort	Nach 6 Monaten
Untere Grenze . . .	4,6 *cc*.	4,6 *cc*.
Obere Grenze . . .	7,75 *cc*.	8,2 *cc*.

Bei einem anderen Versuche zog man 330 *g* ölfreies Mehl der Brasilnuss (Bertholotia excelsa) mit 1500 *cc* einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Ammonsulfatlösung aus, filtrierte den Auszug und setzte zu 1000 *cc* der klaren Lösung 490 *cc* der gesättigten Sulfatlösung, wodurch dieselbe auf eine $^4/_{10}$ Sättigung stieg. Da die Lösung vollständig klar blieb, brachte man die Sättigung durch Zusatz von weiteren 302 *cc* der gesättigten Sulfatlösung auf $^5/_{10}$. Der hierdurch entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung gelöst und wiederum aus einer $^5/_{10}$ Sättigung gefällt. Dieser Niederschlag wurde in einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung gelöst, die klare Lösung dialysiert und so Präparat I erhalten, das ausschliesslich aus hexagonalen Kristallen bestand, die, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, 24,5 *g* wogen.

Das Filtrat von der ersten Fällung von I bei einer $^5/_{10}$ Sättigung, das 1600 *cc* mafs, wurde durch Zusatz von 400 *cc* einer gesättigten Sulfatlösung auf eine $^6/_{10}$ Sättigung gebracht und der erhaltene Niederschlag in einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung wieder aufgelöst und bei einer $^6/_{10}$ Sättigung noch einmal gefällt. Das gefällte Proteïn wurde dann in einer zu $^1/_{10}$ gesättigten Sulfatlösung gelöst und durch Dialyse abgeschieden

So erhielt man Präparat II, das aus einer Mischung von unvollständig gebildeten Kristallen und Sphäroiden bestand und gewaschen und getrocknet 5,0 *g* wog.

Das Filtrat von dem ersten Niederschlage von Präparat II aus $^6/_{10}$ wurde auf eine Sättigung von $^7/_{10}$ gebracht, aber es entstand nur ein unbedeutender Niederschlag. Die Lösung wurde daher mit Sulfat gesättigt, der Niederschlag in Wasser gelöst und dialysiert. Die so abgeschiedene Substanz bildete Präparat III, das nach dem Waschen

und Trocknen 5 g wog. Die Fällungsgrenzen dieser Präparate wurden dann mit folgenden Resultaten bestimmt.

Präparat I 0,4—0,5; 24,5 g.

Untere Grenze	1,9 cc.
Obere Grenze	4,6 cc.

Das Meiste schied sich zwischen 2,1 cc und 4,2 cc aus.

Präparat II 0,5—0,6; 5,0 g.

Untere Grenze	2,1 cc.
Obere Grenze	6,0 cc.

Das Meiste schied sich zwischen 2,5 cc und 5,5 cc ab; viel fiel auch bei 3 cc aus.

Präparat III 0,6—1,0; 5,0 g.

Untere Grenze	4,4 cc.
Obere Grenze	7,5 cc.

Das Meiste schied sich zwischen 4,8 cc und 7,3 cc ab; viel fiel auch bei 5,5 cc aus.

Diese Resultate stimmen vollständig mit den beim Korylin erhaltenen überein: Die Fällungsgrenzen des isolierten Proteïns sind auch hier niedriger wie diejenigen, bei welchen das Proteïn zuerst gefällt wurde. Diese Veränderung kommt nicht vom Trocknen oder Waschen mit Alkohol her, sondern scheint mit der Fällung durch Dialyse zusammenzuhängen, da bei allen diesen Versuchen die Grenzen der verschiedenen Fraktionen praktisch konstant sind, bevor sie in Salzlösung gelöst und durch Dialyse gefällt werden. Hierbei soll auch bemerkt werden, dass im Falle des Lupinenglobulins ein starker Proteïnverlust eintrat, indem man von den zuerst genommenen 600 g nur 314 g in den verschiedenen Fraktionen erhielt, obwohl man fast alles wieder bekam, was mit Ammonsulfat fällbar war.

Derselbe Verlust trat auch bei dem Haselnussauszug ein, wovon man nur 83,5 g hereinbrachte, während ursprünglich eine viel grössere Menge vorhanden war.

Diese Untersuchung zeigt, dass fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat bei einem Samenauszug nicht als beweisend für die Gegenwart von einem oder mehreren Proteïnen angesehen werden kann, denn wenn auch die Grenzen dieser Fraktionen weit auseinander stehen, so können doch die Grenzen der Fraktionen des isolierten Proteïns ganz die nämlichen sein. Wir sehen also, dass das Proteïn vor der Ausfällung

nicht das nämliche ist wie das nach dem gewöhnlichen Verfahren isolierte.

Wenn nun aber diese Methode der fraktionierten Fällung mit Ammonsulfat auch nicht brauchbar ist, um ein bestimmtes Proteïn zu identifizieren, so ist sie doch recht nützlich, wenn es sich darum handelt, Mischungen von verschiedenen Proteïnen zu trennen.

Um nun zu sehen, ob die Trennung mit Ammonsulfat Produkte von anderer Zusammensetzung geliefert hat, als man früher im Agrikulturlaboratorium zu Newhaven erhalten hat, und um auch zu bestimmen, ob die bei verschiedenen Konzentrationen des Ammonsulfats abgeschiedenen Fraktionen sich in der Zusammensetzung unterschieden, analysierte man die Produkte dieser Untersuchung, nachdem man sie bei 110° getrocknet hatte.

Korylin aus der Haselnuss.

	Präparat I 0,4—0,5.	Präparat II 0,5—0,6.
Kohlenstoff . . .	51,44 %.	51,40 %.
Wasserstoff . . .	6,94 «	6,54 «
Stickstoff	19,07 «	19,03 «
Schwefel	0,55 «	0,55 «
Sauerstoff . . .	22,00 «	22,48 «

Diese Analysen zeigen keinen Unterschied in der Zusammensetzung zwischen den zwei Fraktionen, welche aus dem Auszuge durch Ammonsulfat von verschiedener Konzentration ausgefällt worden waren und welche nach der Trennung nahezu dieselben Fällungsgrenzen hatten, die eine wie die andere.

Auch stimmen diese Präparate in ihrer Zusammensetzung genau mit früheren Präparaten des Laboratoriums überein.

Konglutin aus der gelben Lupine.

In einer früheren Abhandlung hatten die Verfasser gezeigt, dass man aus Extrakten der gelben Lupine durch fraktionierte Fällung aus ihrer Lösung in Kochsalzlösung zwei ähnliche Globuline erhalten könne, die sich hauptsächlich durch ihren Schwefelgehalt unterscheiden. Dies wurde bestätigt, als man die Produkte analysierte, die man aus dem gemischten Globulin dieses Samens durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat erhielt.

Die Präparate 1 und 2 haben praktisch dieselbe Zusammensetzu und nahezu dieselbe wie die früher für Konglutin A gefundenen, w folgende Ziffern zeigen.

Konglutin aus der gelben Lupine.

Präparat	1 0,0—0,5 %	2 0,5—0,6 %	3 0,6—0,7 %	4 0,7—1,0 %
Kohlenstoff . . .	51,76	51,74	51,41	49,91
Wasserstoff . . .	7,05	6,87	6,86	6,81
Stickstoff	17,57	17,69	17,89	18,40
Schwefel	0,61	0,63	0,81	1,67
Sauerstoff	23,01	23,07	23,03	23,21

Konglutin A.

	Durchschnitt der Präparate 1 und 2 %	Durchschnitt der früheren Präparat %
Kohlenstoff	51,75	50,91
Wasserstoff	6,96	6,88
Stickstoff	17,57	17,74
Schwefel	0,62	0,52
Sauerstoff	23,10	23,95

Konglutin B.

	Präparat 4 %	Durchschnitt aus früheren Präparat %
Kohlenstoff	49,91	49,58
Wasserstoff	6,81	6,80
Stickstoff	18,40	18,27
Schwefel	1,67	1,65
Sauerstoff	23,21	23,70

Exzelsin aus der Brasilnuss.

Die Verfasser analysierten auch die Präparate, die sie durch Fällung mit Ammonsulfat aus Brasilnussauszügen erhalten hatten, sowohl um zwei sukzessive Fällungen aus dem Extrakte dieses Samens miteinander, als auch diese mit einem früheren kristallinischen Präparate vergleichen zu können, das durch Dialyse einer Kochsalzlösung des Globulins gewonnen worden war.

Exzelsin aus der Brasilnuss.

	Präparat I 0,0—0,5 %	Präparat II 0,5—0,6 %	Frühere Präparate %
Kohlenstoff	52,48	52.25	52.18
Wasserstoff	7,11	6,71	6,92
Stickstoff	18.17	18,49	18.12
Schwefel }	22,24	22,55	1,06
Sauerstoff }			21,72

Die Fällung der Globuline und Albumine durch Ammonsulfat.

Nach dem Vorgange Hofmeister's hat es sich allmählich eingeführt, solche Proteïne, deren Lösungen mittels Ammonsulfats unter der halben Sättigung gefällt werden, als Globuline und jene, die über der halben Sättigung ausfallen, als Albumine zu bezeichnen. Nach der älteren Schule verstand man unter Globulin ein natives Proteïn, das unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Kochsalzlösung ist und unter Albumin einen nativen Proteïnkörper, der löslich in Wasser und in verdünnten Salzlösungen, aber fällbar durch Hitze ist.

Sollte die neuere Richtung durchschlagen, so müssen diejenigen, die es mit vegetabilischen Proteïnen zu tun haben, die älteren Ideen über Löslichkeitsverhältnisse fahren lassen; denn wir haben gefunden, dass das Konglutin B über einer $^{7}/_{10}$ Sättigung gefällt wird; das Globulin des Baumwollensamens aus $^{46}/_{100}$ bis $^{60}/_{100}$; das Legumin aus $^{54}/_{100}$ bis $^{75}/_{100}$; das Phaseolin aus $^{64}/_{100}$ bis $^{88}/_{100}$, während ein Teil des Korylins und Exzelsins, wie in dieser Abhandlung gezeigt wurde, aus einer Sättigung von $^{5}/_{10}$ bis $^{6}/_{10}$ gefällt wird.

Alle diese Proteïne sind nach dem älteren Gebrauche dieses Namens wohl charakterisierte Globuline, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in verdünnten Salzlösungen, woraus sie wieder durch Verdünnung oder durch Dialyse gefällt werden. Überdies fanden die Verfasser, dass das Leukosin aus dem wässerigen Auszug des Weizenkeimes durch ½ Sättigung fast vollständig gefällt wird. Dies ist einer der wenigen Proteïnkörper, die man bisher aus Pflanzen erhalten hat, der der älteren Definition eines Albumins entspricht. Zur Bestätigung dieser Behauptungen erhielten die Verfasser vor kurzem einen fraktionierten Niederschlag, indem sie den Kochsalzauszug aus Rizinusbohnen von dem grösseren Teile des Globulins befreiten, Ammonsulfat zur $^{45}/_{10}$ Sättigung hinzusetzten, den Niederschlag in Wasser lösten, bei halber Sättigung wieder fällten, dann wieder lösten und bei $^{1}/_{3}$ Sättigung wieder fällten. Die wässerige Lösung des letzten Niederschlages gab bei 11-tägiger Dialyse in Wasser 5,74 *g* eines in Salzlösungen löslichen Proteïns und das Filtrat von diesem Globulin, bei 50° zur Trockne verdampft, hinterliess einen Rückstand im Gewichte von 12 *g*, der in destilliertem Wasser vollständig löslich war und 73 % eines koagulierbaren Proteïns enthielt, während der Rest aus Proteose bestand. Hier sehen wir, dass selbst nach drei Fällungen bei und unter der Sättigung, wobei die letzte nur eine Drittelssättigung war, wir einen Niederschlag erhielten, der nach der alten Definition Albumin, Globulin und Proteose, alle in erheblicher Menge, enthielt. Gemäfs dieser Resultate müssen alle, welche ihre früheren Anschauungen über die konventionellen, aber unwissenschaftlichen Gruppen der Globuline und Albumine beibehalten wollen, den Gebrauch einer teilweisen Sättigung mit Ammonsulfat behufs Unterscheidung dieser Gruppen in Pflanzenextrakten aufgeben.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Die Bestimmung von Metallen (besonders Gold und Palladium) durch Leitfähigkeitsmessungen. Einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeitserhöhung, die nach erfolgter Reduktion einer Goldchloridchlorwasserstofflösung durch Kohlenoxyd eintritt, und dem Goldgehalt der Lösung hat Julius Donau[1]) aufgefunden und auf Grund mehrerer Versuchsreihen rechnerisch und graphisch zum Ausdruck gebracht. Auf diese Beziehung stützt sich eine einfache, genaue Methode, die Donau zur Bestimmung von Metallen in Vorschlag bringt.

Die zu untersuchende Goldlösung — eine geringe Verunreinigung mit Stoffen, die durch Kohlenoxyd nicht verändert werden, bleibt auf das Resultat ohne Einfluss — wird mit der Pipette in das Leitfähigkeitsgefäss gebracht, das sich in einem Thermostaten befindet, (Versuchstemperatur 29,4° C.). Für nicht zu verdünnte Lösungen empfiehlt sich die Benutzung eines unten verjüngten U-Rohrs mit Einleitungsröhrchen. Nach der Bestimmung der Leitfähigkeit mittels einer Messbrücke wird, ohne das Gefäss aus dem Thermostaten herauszunehmen, Kohlenoxyd eingeleitet, bis die Leitfähigkeit sich nicht mehr ändert. Das Kohlenoxyd wird zweckmäfsiger Weise aus Ferrocyankalium und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, durch einen Natronkalkturm von Kohlensäure befreit und mit Wasser gewaschen. Während der Leitfähigkeitsbestimmung selbst unterbleibt das Einleiten des Gases. Bei sehr verdünnten Lösungen ist die Reaktion nach einer Viertelstunde, bei konzentrierteren nach einer Stunde beendet, was sich an der Leitfähigkeitskonstanz zeigt. Die Berechnung des Goldgehaltes geschieht nach der von Donau aufgestellten Formel oder lässt sich aus der graphischen Darstellung entnehmen.

Da die Leitfähigkeitszunahme von der Menge der gleichzeitig anwesenden Salzsäure abhängt — säurefreie Lösungen lassen sich nicht

[1]) Monatshefte f. Chemie **27**, 59.

verwenden, da sie in sehr verdünntem Zustand keine Konstanz in der Leitfähigkeit zeigen — ist ein schwaches Ansäuern der zu untersuchenden Lösung erforderlich. Ein Tropfen Salzsäure (1 : 3) genügt bei einer schwach gefärbten Lösung für 100 *cc*.

Beim Palladium gestaltet sich dieselbe Beziehung wesentlich einfacher. »Die Leitfähigkeitszunahme ist von einem Gehalt an freier Salzsäure fast unabhängig und dem Palladiumgehalt innerhalb ziemlich weiter Grenzen nahezu proportional.« Durch Multiplikation des »Proportionalitätsfaktors 121.10^2 mit der Leitfähigkeitserhöhung (in den üblichen Einheiten) findet man die Anzahl Milligramme Palladium in 100 *cc* Lösung.

Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung. Ein besonderer Vorzug der Methode ist es, dass mit ihr sehr geringe Mengen des betreffenden Metalls ermittelt werden können. (Die kleinste absolute Menge, die festgestellt worden ist, beträgt 0,05 *mg* bei einem Metallgehalt von etwa 0,0005 %.)

Auf die übrigen Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe ist das Verfahren noch nicht ausgedehnt worden.

Die Natur der schwarzen Palladiumlösung, die durch die Einwirkung von Kohlenoxyd erhalten wird, sucht Julius Donau[1]) durch einige Versuche aufzuklären. Die Eigenschaften und das Verhalten der Lösung sprechen sehr für die Annahme, dass man es hier mit der Bildung kolloidalen Palladiums zu tun hat.

Die Absorption von Gasen durch Holzkohle wird, wie James Dewar[2]) entdeckt hat, durch starkes Abkühlen der Kohle bedeutend gefördert. Während zum Beispiel eine aus Kokosnussschalen[3]) hergestellte Kohle bei 0° und 760 *mm* Druck 4 *cc* Wasserstoff oder 18 *cc* Sauerstoff absorbiert, vermag sie 135 *cc* Wasserstoff oder 230 *cc* Sauerstoff aufzunehmen, wenn man sie auf — 180° abkühlt.

Diese grosse Absorptionskraft stark gekühlter Holzkohle benutzt Dewar zur Erzeugung hoher Vakua. Die sehr bequeme Methode

1) Monatshefte f. Chemie **27**, 71.

2) D. R. P. Kl. 12e. No. 169514; durch Chem. Zentralblatt **77**, I, 1636.

3) Das wirksamste Kohlenpulver wird aus Kokosnussschalen dargestellt, indem man diese einige Stunden in einem eisernen Topf, auf dem ein gut schliessender Deckel mit kleinem Luftloch sitzt, erhitzt. Da das Kohlenpulver beim Stehen an der Luft einen Teil seiner Absorptionskraft einbüsst, muss es unter Luftabschluss aufbewahrt werden.

besteht darin, dass die mit einem evakuirten Gefäss in Verbindung gebrachte, stark abgekühlte Holzkohle[1]) die zurückgebliebenen Gasreste absorbiert.[2])

Die der Kohle eigene, auswählende Kraft bei der Absorption von Gasen kann dann zur Trennung von Gasgemengen benutzt werden. Da zum Beispiel Sauerstoff in weit stärkerem Maſse absorbiert wird als Stickstoff, können beide Gase durch langsames Austreiben (Steigern der Temperatur) aus der Kohle fraktioniert aufgefangen und so getrennt werden. Auf ähnlichem Wege gelingt die Isolierung von Neon und Helium, von Krypton und Xenon.

Einen Apparat zur Herstellung äusserster Vakua, der auf der Dewar'schen Methode beruht, haben Georges Claude und René J. Lévy[3]) konstruiert.

Blythswood und H. S. Allen[4]) haben nach der genannten Methode Röntgenröhren evakuiert und dabei gute Erfolge erzielt. So hergestellte Vakuumröhren sind frei von Quecksilberdämpfen, was besonders für spektroskopische Untersuchungen von Wichtigkeit ist.

Einen neuen Rheostaten für elektrolytische Analysen beschreibt G. Pascalis[5]). Das ganze Instrument ist bei einem Durchmesser von 5—6 *cm* nur 8—10 *cm* hoch und lässt sich leicht auf den oberen Teil des Elektroden-Gestells aufsetzen. Gegen den Einfluss schädlicher Gase ist es durch ein dicht schliessendes Gehäuse geschützt. Eingestellt wird der Rheostat durch eine Schraubenspindel mit Ebonitknopf. Die Stromstärke kann so bei 4—6 Volt Spannung zwischen 0—1 Ampère beliebig verändert werden.

Ein Quecksilberfilter mit Kompression hat W. Kiesewetter[6]) konstruiert. Es besteht aus einem Hahntrichter mit einem 120 *cm* langen Ablaufrohr von 10 *mm* äusserem Durchmesser und 5 *mm* lichter Weite, das unterhalb des Hahns ein aufwärts gebogenes Hahnrohr trägt. An dem unteren Ende des langen Fallrohrs ist ein Stahlgewinde angekittet, auf dem eine Stahlmutter läuft. Diese presst ein oder mehrere Scheib-

[1]) Die sich in einem abgeschlossenen Gefäss befindet.

[2]) Vergl. folgende Seite.

[3]) Comptes rendus **142**, 876.

[4]) Phil. Mag. **10**, 497; durch deutsche Mechaniker-Zeitung 1906, S. 88.

[5]) Mon. scient **20**, 168; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 104.

[6]) Zeitschrift f. physikal. u. chem. Unterr. **18**, 350; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 169.

chen aus Waschleder an das Rohr. Das zu reinigende Quecksilber wird durch den Trichter gegeben und durch das Lederfilter filtriert.

Genügt der Druck der Quecksilbersäule nicht mehr, so schliesst man den Trichterhahn, öffnet den Hahn des Ansatzrohrs, verbindet diesen mit einer Handluftpumpe und presst den Rest des Quecksilbers mit einem einzigen Kolbenstoss langsam durch das Leder.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Über das spezifische Gewicht von Kochsalzlösungen hat H. C. Hahn[1]) Mitteilungen gemacht. Er gibt folgende Fundamentalwerte an:

Prozente Kochsalz	Dichte bei 15° mit dem Quecksilberthermometer bestimmt, bezogen auf Wasser von 15°	Dichte bei 15° mit dem Luftthermometer bestimmt, bezogen auf Wasser von 4°
0	1,00000	0,99912
5	1,03621	1,03533
10	1,07335	1,07240
15	1,11146	1,11048
20	1.15107	1,15005
25	1,19228	1,19123
bei 15° gesättigte Lösung.	1,20433	1.20327

Auf die daran anschliessenden Betrachtungen über die beste Art, eine Formel zu berechnen, die das Verhältnis des Prozentgehaltes und der Dichte angibt, können wir hier nun verweisen.

Erzeugung von Luftleere durch Luftabsorption mit stark gekühlter Kohle bei Vakuumdestillationen[2]) schlagen A. Wohl und **M. S. Losanitsch**[3]) vor. Die Verfasser knüpfen einerseits an die Idee von **E. Fischer** und Harries[4]) an, neben einer stark wirkenden **Pumpe eine** mit

[1]) Journal of the american chemical society **20**, 621.

[2]) Vergl. auch die beiden vorigen Seiten dieses Heftes.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **38**, 4149.

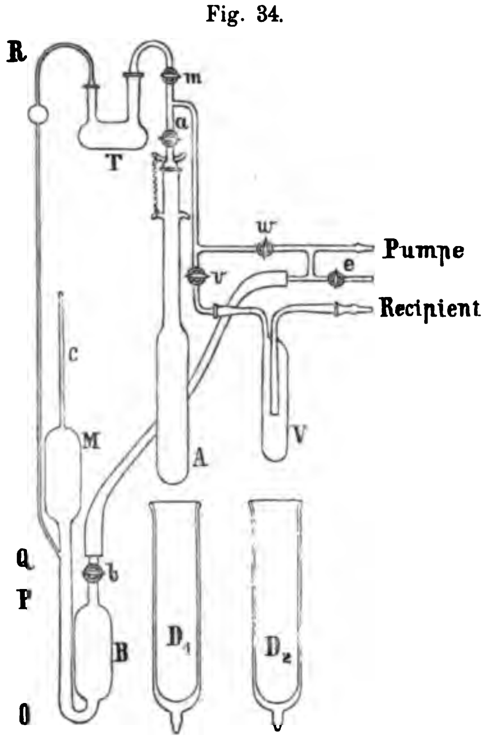
[4]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 176.

flüssiger Luft gefüllte Vorlage zu verwenden, resp. an den Vorschlag von E. Erdmann[1]), welcher die Luft durch reine Kohlensäure austreibt und diese dann durch Eintauchen in flüssige Luft kondensiert, so dass ein starkes Vakuum entsteht[2]). Andererseits stützen sie sich auf die Dewar'sche Methode, durch ausgeglühte, mit flüssiger Luft gekühlte Holzkohle die Luft zu absorbieren und ein Vakuum zu erzeugen.

Sie fanden, dass Blutkohle, auch ohne dass man sie ausglüht, mit flüssiger Luft gekühlt, sehr lebhaft Luft absorbiert und bei gewöhnlicher Temperatur wieder freigibt.

Fig. 34 zeigt die von den Verfassern benutzte Anordnung. A ist der mit 30—50 *g* Blutkohle beschickte Absorber, V ist die zur Aufnahme des Destillates bestimmte Vorlage, die durch Eintauchen in die Dewar'schen Gefässe D_1 und D_2 gekühlt werden; sie sind mit dem Mac Leod-schen Vakuummesser B verbunden. Vor Beginn des Versuches wird mit einer gewöhnlichen Wasserluftpumpe eine Vorevakuierung bewirkt, und zwar zweckmäſsig erst in A, dann, nach Abschluss von a und Öffnung von v, in V und dem Destillationsgefäss. Dann schliesst man w und hebt D_1, hierauf D_2 und destilliert. T ist eine mit Phosphorpentoxyd beschickte Trockenröhre. Wenn der Apparat

Fig. 34.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 36, 3456.

[2]) Diese Methode ist dann ausgeschlossen, wenn die Kohlensäure dem zu destillierenden Körper gegenüber nicht indifferent ist; sie hat den weiteren Nachteil, dass bei nicht vollkommenem Schliessen des Apparates das Vakuum durch eindringende Luft immer geringer wird.

nicht völlig dicht schliesst, wird die in kleinen Mengen eintretende Lu[illegible] immer wieder durch Absorption entfernt.

Verzichtet man auf den Mac Leod'schen Vakuummesser, so ge[illegible]staltet sich natürlich die Anordnung noch einfacher.

Zur Behandlung von Niederschlägen für die Auflösung und nochmalige Ausfällung macht F. A. Gooch[1]) Vorschläge. Der Verfasser weist darauf hin, dass in Fällen, die eine doppelte Fällung eines Niederschlags erheischen, eine Trennung der wesentlichsten Menge des Niederschlags vom Filter, namentlich bei gelatinösen Substanzen, die von dem Lösungsmittel schwer angegriffen werden, erwünscht erscheint.

Um dies zu erreichen, legt der Verfasser in das Papierfilter einen kleinen Platingazekonus. Man stellt ihn her, indem man aus Platingaze eine Kreisscheibe und aus dieser ein Segment von 60° herausschneidet. Diese Gazescheibe wird zusammengebogen, so dass der Konus nicht ganz 60° Neigungswinkel hat und an der Überlappungsstelle durch Klammern zusammen gehalten ist. Nach dem Loslassen legt er sich durch die natürliche Federkraft fest an das Filter an.

Auf dieses so vorbereitete Filter wird der Niederschlag wie gewöhnlich abfiltriert und ausgewaschen. Hierauf nimmt man den Konus mit einer Pinzette mit Elfenbeinspitzen samt fast dem ganzen Niederschlag heraus und bringt ihn in eine Schale oder ein Becherglas zur weiteren Behandlung. Die dem Papierfilter nun noch anhaftendem Niederschlagreste lassen sich meist leicht abspritzen. Soll die Auflösung und Wiederfällung nochmals wiederholt werden, so kann man denselben Platingazekonus wieder in dasselbe Papierfilter legen. Zum endgültigen Filtrieren vor dem Glühen und Wägen legt man natürlich den kleinen Konus nicht ein.

Sollen im Goochtiegel gesammelte Niederschläge in gleicher Weise nach dem Filtrieren herausgenommen und gelöst werden, so kann man dies dadurch erleichtern, dass man auf das Asbestfilter ein mit einem zentralen, vertikalen Drahtstiel versehenes kreisrundes Platinsiebscheibchen auflegt. Nach beendeter Filtration lässt sich letzteres an seinem Stiel herausheben und nimmt fast den ganzen Niederschlag mit.

Über die Benutzung von Umkippthermometern zur Tiefenmessung im Meere macht E. Ruppin[2]) Mitteilungen. Zur Messung der Tem-

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **46**, 208.

[2]) Wissenschaftl. Meeresuntersuchungen, herausgegeben von der Kommission zur Untersuchung der Deutschen Meere in Kiel und der Biologischen Anstalt auf Helgoland, Abteilung Kiel [N. F.] **9**, 182; vom Verf. eingesandt.

peratur in der Meerestiefe benutzt man Umkippthermometer, deren Angaben aber durch die Zusammendrückung des Glases und Quecksilbers beeinflusst werden, welche durch den Druck der Wassersäule bewirkt wird. Um den hierdurch bedingten Fehler zu vermeiden, kann man bei bekannter Meerestiefe eine Korrektur anbringen, oder man kann das ganze Thermometer mit einem Schutzrohr umgeben, so dass es nicht selbst dem Meeresdruck ausgesetzt wird. Kennt man umgekehrt die Meerestiefe nicht, resp. kann man sie, weil man nicht ankern kann, oder weil eine Meeresströmung vorhanden ist, nicht direkt messen, und senkt man in die gleiche Tiefe ein geschütztes und ein ungeschütztes Thermometer, so kann man aus der Differenz der Thermometer den Druck angeben, und damit die Tiefe berechnen. Für eine Temperatur von 4^0 und 10 *m* Wassersäule aus reinem Wasser beträgt die Thermometerdifferenz 0,11735. Die mitgeteilten Belege des Verfassers zeigen genügende Übereinstimmung der auf diese Weise berechneten mit der direkt gemessenen Meerestiefe.

Einen Apparat zum Borsäurenachweis hat O. V. Spindler[1]) angegeben. Eine weithalsige Flasche ist einerseits mit einem eingeschmolzenen, bis fast zum Boden reichenden Gaszuleitungsrohre, andererseits mit einem angeschmolzenen Gasableitungsrohr versehen. Letzteres ist aufwärts gerichtet, hat eine kugelförmige Erweiterung und endigt oben in eine Verdickung mit feiner Spitze. Auf diese Verdickung wird ein Porzellanbrennerrohr gesteckt, so dass das Gasableitungsrohr einen Bunsenbrenner bildet.

Auf den weiten Hals der Flasche ist durch Glasschliff ein Trichterrohr mit horizontalem Küvettenhahn[2]) aufgesetzt.

Man füllt in die Flasche 50 *cc* Methylalkohol, verbindet das Gaszuleitungsrohr mit der Gasleitung und entzündet nach Verdrängung der Luft den Brenner. Etwa mitgerissene Feuchtigkeit wird in der Kugel des Gasableitungsrohres zurückgehalten; wenn die Flamme ruhig brennt, wird das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Prüfungs-

---

[1]) Schweizer Wochenschrift für Chemie und Pharmazie **43**, 659; durch Chemiker-Zeitung **30**, R. 4.

[2]) Ein Hahn, dessen Schlüssel nicht ganz durchbohrt ist, sondern nur eine bis etwa zur Hälfte reichende Höhlung besitzt. Befindet sich diese unter dem Trichterrohr, so füllt sie sich von da mit Flüssigkeit. Dreht man um 180^0, so entleert sich diese Menge der Flüssigkeit nach unten in die Flasche. Luft kann so in die Flasche nicht gelangen.

[illegible]

[illegible] Formaldehyds. Der Apparat [illegible] auch gleich mit dem Stativ für die [illegible] Kühler versehen.

[illegible] geschmolzene Fette bis zur Anstellung der Reaktion flüssig zu erhalten, setzt der Verfasser die betreffenden, die Fette enthaltenden Gefässe auf eine Messingplatte, die durch ein, je nach Bedarf näher oder weiter unter der Messingplatte anzubringendes Heizrohr (ein horizontales Schlangenrohr mit kleinen Brennöffnungen für Stichflämmchen) erwärmt wird. Zum Angreifen der Zinkbecher für die Probenahme und Ausschmelzung der Fette empfiehlt Prescher Aussenbecher mit angelöteter Messinghandhabe, die in den oberen Rand der Becher eingreifend — einen Griff darstellen. Zur Entnahme kleiner Fettmengen, ohne Ausgiessen aus dem Becher, bedient sich der Verfasser an einem Ende [illegible] aufgetriebener, im Aussehen einem geschlossenen Schirm ähnlicher Glasstäbe.

Zwei kleine Laboratoriumsgeräte hat W. Lenz[2]) angegeben.

1. Ein Schmelzröhrchenhalter, der den gewöhnlich zur Befestigung des Schmelzröhrchens am Thermometer benutzten Kautschukring ersetzen soll und nicht die Unannehmlichkeiten bietet, die die Berührung des Kautschuks mit den Schwefelsäuredämpfen mit sich bringt, besteht aus einer federnden Metallspirale (etwa der Art, wie sie zum Festhalten [illegible] Apparatenteile vielfach benutzt wird), [illegible]

[illegible]

Rillen eingedrückt, in welche man gleichzeitig drei Schmelzpunktsröhrchen stecken und an dem Thermometer befestigen kann.

2. Ein Saugtrichter mit gespanntem Filter besteht aus einem Trichter mit oben angebrachtem zylindrischem Rand. In diesen passt genau der zylindrische untere Theil eines zweiten, nicht bis zur Spitze verjüngten Trichters. Legt man in den Hals des unteren Trichters eine Siebplatte, ein Filter von grösserem Durchmesser wie die Siebplatte auf den Hals des unteren Trichters und setzt nun den oberen Trichter mit seinem zylindrischen Teil in den unteren Trichter ein, so spannt sich das Filter als horizontale Scheibe zwischen beide Trichter ein und legt sich auf die Siebplatte auf. Nach erfolgtem Sammeln des festen Körpers auf dem Filter kann man die Trichter auseinander nehmen und hat den festen Körper auf einer ebenen Papierfläche. Lenz beschreibt die Vorrichtung aus Messing. Sie kann aber natürlich auch aus anderem Material hergestellt werden.

Einen Extraktionsapparat mit Quecksilberverschluss hat O. v. Czadek[1]) angegeben. Der Apparat ist ein Soxhlet'scher Extraktor, bei dem die Korkverbindungen und die hiermit bedingten Übelstände dadurch vermieden sind, dass sowohl der Extraktor auf das Siedekölbchen, als auch der Kühler auf den Extraktor mit einem Quecksilberverschluss aufgesetzt ist. Dieser ist hergestellt durch eine den Hals des unteren Teiles umschliessende, becherartige Erweiterung, die mit Quecksilber gefüllt ist, und in die das untere Ende des oberen Apparatenteils eintaucht. Die einzelnen Teile werden für sich von Stativklammern getragen.

Kühler mit Kugelverschluss empfiehlt Fritz Hinder[2]). An das Ende des Kühlrohres einer beliebigen Kühlerform, in welches die Dämpfe eintreten, ist eine kuglige Erweiterung angeblasen, die unten eine Öffnung besitzt. Diese Kugel wird einfach auf die Mündung des Kolbens oder eventuell des Becherglases, in dem die Flüssigkeit siedet, mit ganz schwachem Druck aufgesetzt. Sie bilden einen genügend dichten Abschluss, so dass Kork- oder Kautschukstopfen ganz in Wegfall kommen[3]). Ein Kühler kann für Kolben recht verschiedener Halsweite

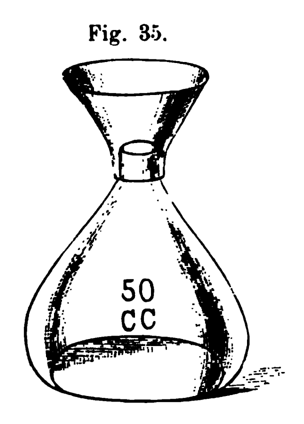
[1]) Zeitschr. f. landw. Versuchswesen, Oesterreich, 7, 443; durch Zeitschr. f. d. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 9, 375.

[2]) Chemiker-Zeitung 29, 809; vom Verfasser eingesandt.

[3]) Der Verlust beträgt in den von dem Verfasser angeführten Fällen pro Stunde 0—4 %; unter den 15 Versuchen sind 4 mit völlig dichtem Schluss und somit ohne Verlust angegeben.

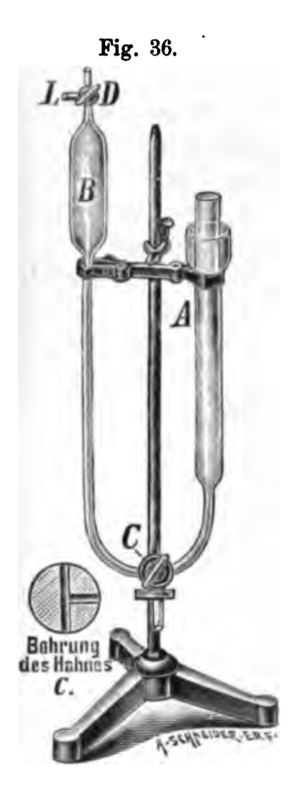
dienen. Im Original sind Destillations- und Rückflusskühler sehr verschiedener Form, die alle diesen Kugelverschluss haben, abgebildet.

Fig. 35.



Ein Melasse-Pyknometer, welches F. Schubert[1]) angegeben hat, ist in Fig. 35 dargestellt. Dasselbe ist auf ebenen Meniskus geeicht und trägt einen aufgeschliffenen, übergreifenden Trichter. Durch diese Einrichtung ist es ermöglicht, die Melasse warm einzufüllen und dann das Pyknometer auf die Normaltemperatur abzukühlen. Ist dies geschehen, so hebt man den Trichter ab, streicht ihn am Pyknometerhals ab und stellt durch Darüberrollen mit einem horizontal gehaltenem Glasstab einen ganz ebenen Meniskus her. Nun wird das Pyknometer aussen abgewaschen, aus dem Bade gehoben, abgetrocknet und gewogen. Die Melasse dehnt sich bei gewöhnlicher Temperatur niemals so stark aus, dass sie ausfliesst.

Fig. 36.



Die Vorrichtung gestattet also in einfacher Weise Einstellung auf die Marke und vermeidet das sonst erforderliche Auswischen des Überschusses oder Auswiegen des fehlenden Volumens durch auf die Melasse geschichtetes Wasser.

Einen Entlüftungs- und Spindelungs-Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes lufthaltiger Flüssigkeiten (Rübensäfte, Bier etc.) hat K. Ulrich[2]) angegeben. Die in Fig. 36 abgebildete Vorrichtung besteht im wesentlichen aus einem **U**-rohr, das an seiner tiefsten Stelle einen Dreiweghahn C hat, und dessen einer Schenkel A

---

[1]) Oesterreichisch-Ungarische Zeitschrift f. Zuckerindustrie u. Landwirtschaft 1906. Heft II; vom Verf. eingesandt.

[2]) Zirkular d. Firma Georg Schmidt und v. d. Eltz; von dieser eingesandt.

oben offen ist, während der andere eine Erweiterung B hat und oben mit einem Dreiweghahn D versehen ist, so dass er entweder abgeschlossen oder mit der freien Luft oder endlich durch L mit der Luftpumpe in Verbindung gebracht werden kann. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird entweder in A eingegossen oder besser durch C eingesaugt und gelangt, wenn die Luftpumpe bei L saugt, ganz in den linken Schenkel, respektive die Erweiterung B. Sie lässt dabei, wenn C die in der Nebenfigur angedeutete Stellung hat, ihre Luft durch D und L entweichen. Dann stellt man C so, dass A und B mit einander verbunden sind, die Flüssigkeit fliesst nach A und kann dort gespindelt werden. Man kann sie dann durch C auslaufen lassen.

Zur Herstellung einer vollkommen neutralen Lösung von Ammoniumzitrat empfiehlt A. D. Cook[1]), 740 *g* Zitronensäure in einem Vierlitermafszylinder mit 1900 *cc* zehnprozentigem Ammoniumhydroxyd zusammenzubringen und mit einem Glasstabe heftig zu rühren, bis sich die Zitronensänre gelöst hat. Man füllt auf vier Liter auf, rührt wieder um und giesst in eine grosse Porzellanschale. Am andern Morgen haben sich grosse Ammonzitratkristalle ausgeschieden. Die Lösung ist völlig neutral.

Wird das heftige Rühren unterlassen, so entwickelt sich nicht die nötige Wärme und die Lösung bleibt schwach alkalisch.

Zur Herstellung arsenfreien Zinks empfiehlt Otto Hehner[2]), etwa ein Kilo Blockzink in einem hessischen Tiegel zu schmelzen und in zehnmaliger Wiederholung kleine Mengen von Natrium (2 *g* pro Kilo) einzutragen; der sich bildende schwarze Schaum ist mit einem Porzellanlöffel abzuschöpfen und jeweils ist bis zur völligen Oxydierung des Natriums mit einem Porzellanstab umzurühren. Man giesst dann in einen zweiten Tiegel und wiederholt die Behandlung mit Natrium nochmals. Hierauf lässt man relativ stark abkühlen und granuliert, wobei man entweder in ganz verdünnte Salzsäure einfliessen lässt oder das granulierte Zink nachträglich mit solcher wäscht. Umrühren mit einem Eisenstab ist wegen des Arsengehaltes allen Eisens nicht zulässig.

---

[1]) Journal of the american chemical Society **20**, 585.

[2]) Journal of the Society of chemical Industry **21**, 675.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen. Die Veröffentlichung von R. Silberberger[1]) über die Bestimmung des Schwefels als Strontiumsulfat und seine absprechende Beurteilung der Lunge'schen Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten hatten eine Prüfung der beiden Methoden als notwendig erscheinen lassen. Die Internationale Analysen-Kommission des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie hatte daher eine Unterkommission gebildet, welche die Bestimmung des Schwefels in Pyriten bearbeiten sollte. G. Lunge, als Vorsitzender der Unterkommission, hat darauf ein und dasselbe gleichförmige Pyritmuster an die verschiedenen Mitglieder der Kommission zur Untersuchung nach beiden Methoden übersandt und dann später ausführlich über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichtet[2]). Aus diesem Bericht geht hervor, dass, wenn auch beide Methoden in ihren Ergebnissen übereinstimmen, die Methode von Silberberger doch wegen ihrer Fehlerquellen und Übelstände keine Empfehlung verdient. Übrigens hatte auch die Lunge'sche Methode in den verschiedenen Laboratorien zu nicht unerheblichen Abweichungen geführt, die nur zum Teil durch die bekannten Fehlerquellen der Baryumsulfatfällung begründet sein konnten und einer weiteren Aufklärung bedurften. Einen Beitrag zur Aufklärung dieser Differenzen hat bereits die vor kurzem veröffentlichte Arbeit von E. Hintz und H. Weber[3]) geliefert. Auch Lunge hat weitere Arbeiten vorgenommen und berichtet in Gemeinschaft mit R. Stierlin[4]) über die Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryumfällung bei Gegenwart störender Substanzen.

Lunge hebt in seinem zusammenfassenden Bericht über die Untersuchungen des internationalen Pyritmusters hervor, dass das Zurückbleiben von Sulfat in der vor der Sulfatbestimmung vorzunehmenden Eisenfällung ohne Schwierigkeit durch richtige Ausführung der Vorschriften vollständig vermieden wird, oder doch auf einen verschwindend

[1]) Diese Zeitschrift **44**, 42 (1905).
[2]) Zeitschrift f. angewandte Chemie **18**, 449.
[3]) Diese Zeitschrift **45**, 31 (1906).
[4]) Zeitschrift f. angewandte Chemie **18**, 1921; von G. Lunge eingesandt.

kleinen Betrag gebracht werden kann. Die Anwendung eines bestimmten Ammoniaküberschusses, wie er von Pattinson vorgeschlagen und auch im hiesigen Laboratorium schon seit Jahren geübt wird, hält Lunge für zweckmäfsig und empfiehlt einen Überschuss von 5 *cc* Salmiakgeist von 0,88 oder 0,915 spezifischem Gewicht. Lunge hat durch neuere Versuche festgestellt, dass seine Schwefelbestimmungsmethode auch bei stark kupferhaltigen Kiesen mit keinem Fehler behaftet ist, und der Eisenniederschlag, entgegen den Angaben von F. P. Treadwell, selbst bei wirklichen Kupferkiesen keine Sulfate zurückhält.

Nach A. Thiel[1]) soll die Gegenwart erheblicher Mengen von Zink bei Kiesen einen Fehler verursachen, da im Filtrate vom Baryumsulfat nicht unerhebliche Nachfällungen eintreten und die Niederschläge zinkhaltig sind. Lunge und Stierlin fanden diese Angaben bei Kiesen, welche wenige Prozente Zink enthielten, wie die westfälischen Pyrite, nicht bestätigt, ein hoher Zinkgehalt wirkt dagegen allerdings störend. Schon beim Aufschliessen einer Blende mit 40,8 % Zink mit dem gewöhnlich bei Pyriten angewendeten Säuregemisch treten Ausscheidungen von Schwefel ein, die sich jedoch vollständig vermeiden lassen, wenn man die Probe mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung behandelt, bis die erste, heftigste Reaktion vorbei ist, und dann unter gelindem Erwärmen tropfenweise konzentrierte Salzsäure zusetzt. Wird die Schwefelbestimmung dann in gewöhnlicher Weise ausgeführt, so ergeben sich in der Tat ganz wesentliche Fehler in der von Thiel angeführten Art. Versuche mit alkoholischer Chlorbaryumlösung oder mit alkoholischer Chlorstrontiumlösung nach Silberberger führten eben so wenig zu brauchbaren Resultaten. Auch die Schmelzmethode von R. Fresenius führt hier nicht zum Ziel, da Zink in die wässrige Lösung der Schmelze übergeht und dann wieder zum Teil mit dem Baryumsulfat ausfällt[2]).

Thiel will den durch Zink verursachten Fehler dadurch beseitigen, dass er das von Eisenhydroxyd befreite, das Zink enthaltende Filtrat ansäuert und nach Zufügen von Phenolphtaleïn mit Ammoniak bis zur schwachen Rosafärbung versetzt, wodurch alles Zink als Hydroxyd

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **22**, 443 und **36**, 85.

[2]) Im hiesigen Laboratorium wird bei der Bestimmung des Schwefels in Zinkblenden die Schmelzmethode angewandt und das in die Wasserlösung der Schmelze übergehende Zink und Blei vor dem Abfiltrieren des Rückstandes durch Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen wieder abgeschieden. (H. W.)

ausgefällt wird. Ohne dasselbe abzufiltrieren wird nun in der Hitze die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, Methylorange zugesetzt und Salzsäure bis zur Rotfärbung zugegeben, worauf das Baryumsulfat wie gewöhnlich bestimmt wird. Die Verfasser konnten aber auf diesem Wege nie zinkfreie Niederschläge erhalten und empfehlen bei der Bestimmung des Schwefels in Zinkblenden in der Weise zu verfahren, wie es weiter unten beschrieben wird.

Bei der Lunge'schen Methode wird sich namentlich der Einfluss geltend machen, den Ammoniumsalze bei der Baryumsulfatfällung ausüben. Die Löslichkeit des Baryumsulfats in salmiakhaltigen Flüssigkeiten wird zwar durch die Okklusion von Baryumchlorid so gut wie vollständig kompensiert, wenn der bei der Ausfällung des Eisens angewandte Ammoniaküberschuss in gewissen Grenzen bleibt, dagegen ist die Art, in welcher die Fällung mit Chlorbaryum bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen ausgeführt wird, von wesentlicher Bedeutung. Wie nämlich Hintz und Weber gezeigt haben, enthält das aus salmiakhaltigen Flüssigkeiten bei langsamer Fällung sich abscheidende Baryumsulfat stets etwas Ammoniumsulfat, während in den bei rascher Fällung erhaltenen Niederschlägen nur geringe Spuren von Ammoniumsulfat nachweisbar sind. Es ergibt sich daher für die Lunge'sche Methode die Notwendigkeit, bei der Fällung der Schwefelsäure die Chlorbaryumlösung möglichst rasch und nicht langsam hinzuzugeben.

Die vorstehenden Beobachtungen sind von Lunge und Stierlin eingehend verfolgt und bestätigt worden. Die Verfasser stellten zunächst Versuche bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen mit einer verdünnten reinen Schwefelsäure an, deren Gehalt in genauester Weise mittels bei 270—300° C. getrockneter Soda titrimetrisch bestimmt wurde. 7 *g* dieser Schwefelsäure, welche 0,2183 *g* Schwefel enthielten, wurden auf 400 *cc* verdünnt, mit 1 *cc* konzentrierter Salzsäure versetzt und in der Siedhitze mit 20 *cc* 10-prozentiger Chlorbaryumlösung gefällt. Bei einigen Versuchen wurde der Zusatz in kleinen Portionen, innerhalb ½ Minute unter stetem Umrühren gemacht, während bei anderen Versuchen 20 *cc* Chlorbaryumlösung auf 100 *cc* verdünnt, zum Kochen erhitzt und in einem Akte zu der siedenden Schwefelsäure gegeben wurden. Bei sämtlichen Versuchen wurde in den gewogenen Baryumsulfatniederschlägen das okkludierte Baryumchlorid und in den Filtraten das in Lösung gebliebene Baryumsulfat bestimmt. Es ergab sich, dass bei langsamer Fällung durch Wägung des rohen Baryumsulfats mit der

Titration übereinstimmende, also richtige Resultate erhalten werden, da die Fehler durch Okklusion von Baryumchlorid und durch Lösung von Baryumsulfat sich so gut wie genau kompensieren. Bei rascher Fällung ist die Okklusion von Baryumchlorid viel grösser, wodurch ein Fehler von etwa 0,4 % entsteht.

Dieselben Versuche wurden hierauf unter Zusatz von eben so viel Ammoniumchlorid wiederholt, als bei der Pyritanalyse normaler Weise vorhanden ist. Bei langsamer Fällung ergab sich nun eine Differenz von 0,78 % des Schwefels, während die unter raschem Zusatz von Chlorbaryum ausgeführten Versuche mit dem wirklichen Schwefelgehalt vollständig übereinstimmten. Da bei den letzten Versuchen das okkludierte Baryumchlorid einen grossen Fehler verursachte, musste ein in entgegengesetzter Richtung wirkender Fehler vorhanden sein, der nach Mitteilung von Hintz und Weber darin bestehen soll, dass von dem Baryumsulfat etwas Ammoniumsulfat mit niedergerissen wird. Um diese Angaben auf ihre Richtigkeit zu prüfen wurden die nach beiden Methoden erhaltenen Niederschläge von Lunge und Stierlin im Wasserbade getrocknet und in einem Glasrohr unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes erhitzt. In beiden Fällen bildete sich ein Sublimat, das deutliche Schwefelsäurereaktion gab. Da jedoch die hieraus berechnete Menge von »adsorbiertem« Ammoniumsulfat die obigen Differenzen nicht ganz deckte, zogen die Verfasser später vor, die getrockneten Baryumsulfatniederschläge mit sehr verdünnter Salzsäure auszuziehen. Bei weiteren Versuchen mit reinem Ammoniumsulfat ergaben sich bei langsamer Fällung durch Wägung des rohen Baryumsulfats prozentisch 0,36 zu wenig und bei rascher Fällung 0,09 zu viel.

Eine vollständige Erklärung für die obigen Abweichungen ist noch nicht gegeben, immerhin ist jedoch erwiesen, dass die rasche Fällung durch Kompensation der verschiedenen Fehler der Wahrheit näher kommende Resultate ergibt als die langsame Fällung. Die Verfasser empfehlen daher bei der Pyritanalyse die Fällung mit Chlorbaryum nach der von Hintz und Weber gegebenen Vorschrift auszuführen, das heisst, die von Lunge angegebene Menge Chlorbaryum, 20 *cc* einer 10-prozentigen Lösung mit 100 *cc* heissem Wasser verdünnt, in einem Gusse zuzugeben.

In ähnlicher Weise wie Ammoniumsalze wirken auch Alkalisalze bei der Baryumsulfatfällung störend, vor allem durch Adsorption von Alkalisulfat, doch kommt dieser Fehler quantitativ weniger in Betracht wie

bei den flüchtigen Ammoniumsalzen. Aus den von den Verfassern mit reiner Schwefelsäure bei Anwesenheit von Alkalichloriden ausgeführten Versuchen geht hervor, dass Chlornatrium weniger stark lösend auf Baryumsulfat wirkt als Chlorkalium. Bei langsamer Fällung wird mehr Alkalisulfat mit dem Baryumsulfat ausgefällt als bei rascher, aber umgekehrt weniger Baryumchlorid okkludiert. Im Gesamtergebnis deckt sich das korrigierte Gewicht des Barytniederschlags auch hier bei plötzlicher Fällung weit besser als bei langsamer Fällung mit dem rohen Barytniederschlage.

Eine letzte Reihe von Versuchen zeigt den Einfluss des Zinks auf die Baryumsulfatfällung. Wenn neben dem Zinksulfat und freier Säure kein Ammoniumsalz vorhanden ist, so erhält man bei langsamer Fällung ganz genaue Resultate. Die Gegenwart von Ammoniumsalz bewirkt aber einen erheblichen Fehler durch Lösung von Baryumsulfat, weshalb hier die rasche Fällung fast genaue Resultate gibt, infolge der Kompensation durch okkludiertes Baryumchlorid. Nach der Thiel'schen Methode [1]) ergab sich bei langsamer Fällung zwar ein richtiges Resultat, aber ein sehr zinkhaltiges Baryumsulfat und bei rascher Fällung ein ganz falsches Resultat. Die Verfasser empfehlen schliesslich, bei Zinkblenden und stark zinkhaltigen Kiesen die Schwefelbestimmung ebenfalls unter plötzlichem Zusatze von überschüssiger, verdünnter, heisser Chlorbaryumlösung zu der siedenden, eisenfreien Lösung vorzunehmen.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Anwendung biologischer Untersuchungsmethoden in der Nahrungsmittelchemie. Spritzt man einem Kaninchen wiederholt Serum einer bestimmten Tiergattung in die Bauchhöhle ein, so bilden sich alsbald in dem Serum des behandelten Kaninchens spezifische Stoffe — »Präzipitine« —, welche dem Kaninchenserum die Eigenschaft verleihen, in dem Serum jener Tiergattung, mit welcher das Kaninchen behandelt war, Fällungen hervorzurufen. Das Serum anderer Tiergattungen bleibt

[1]) Dieses Referat S. 715.

hingegen auf Zusatz des beeinflussten Kaninchenserums im allgemeinen klar. Diese Tatsache ist von Uhlenhuth, sowie von Wassermann und Schütze zur Unterscheidung von Tier- und Menschenblut in forensen Fällen herangezogen worden[1]. Uhlenhuth[2]) hatte auch gefunden, dass bei intraperitonealer Einspritzung von Hühnereiweisslösung sich bei Kaninchen in deren Serum spezifische Präzipitine bilden, die Hühnereiweiss und auch Taubeneiereiweiss zu fällen vermögen, aber auf Lösungen von Nutrose, Somatose, Deycke's Alkalialbuminat, Nährstoff Heyden, Pepton Riedel, Kaseïn, Pferde-, Rinder-, Hammel- und Eselserum ohne jede Reaktion blieben. Hingegen enthielt auch das Serum eines mit Taubeneiereiweiss vorbehandelten Kaninchens Stoffe, die auf Hühnereiweiss und Taubeneiereiweiss durch Trübung und Fällung reagierten.

Diese, sowie ähnliche Beobachtungen legten Uhlenhuth[3]) den Gedanken nahe zu versuchen, ob das Fleisch verschiedener Tiere mit Hilfe spezifischer Sera unterschieden werden könne, und ob diese Methode praktische Anwendung in der Fleischbeschau finden könne. Er ging zunächst von dem Gedanken aus, dass auch in gut ausgeschlachtetem Fleisch noch beträchtliche Mengen Blut vorhanden sind, die sich mit Hilfe der für die betreffenden Blutarten spezifischen Sera erkennen lassen müssen. In der Tat liefert ein mit Schweineblut vorbehandeltes Kaninchen ein Serum, das nur mit einem Schweinefleischauszuge, ein mit Katzenblut vorbehandeltes Kaninchen ein Serum, das nur mit Katzenfleischauszug einen Niederschlag erzeugt. Wie bei der eigentlichen Blutreaktion, so gibt sich auch bei der Fleischreaktion die Verwandschaft gewisser Tiere zu erkennen. So gibt das Serum eines Pferdeblutkaninchens mit Pferdefleischauszug einen Niederschlag, mit Eselfleischauszug eine Trübung. Ein Hammelblutkaninchen liefert ein Serum, das eine starke Trübung in einem Hammelfleischauszug, eine nahezu eben so starke in einem Ziegenfleisch- und eine schwächere in einem Rindfleischauszug hervorruft. Diese Verhältnisse hindern aber nicht den Nachweis minderwertiger Fleischsorten (Pferde-, Hunde- und Katzenfleisch) im Hackfleisch, wenn sie in nicht zu geringer Menge darin enthalten sind. In gekochter Wurst ver-

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 41, 390; 42, 331.
[2]) Deutsche med. Wochenschr. 26, 734.
[3]) Deutsche med. Wochenschr. 27, 780; durch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 5, 576.

sagt die Reaktion, da die reaktionsfähigen Eiweisskörper durch den Kochprozess verändert werden. Dagegen gelang es dem Verfasser bei verschiedenen, zum Teil bis ein Jahr alten geräucherten Pferde- und Schweineschinken die Herkunft mit Hilfe der Reaktion zu ermitteln. Letztere wird ausgeführt, indem man das geschabte Fleisch mit physiologischer Kochsalzlösung unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform unter öfterem kräftigem Durchschütteln längere Zeit stehen lässt. Schliesslich filtriert man und prüft 3 *cc* des klaren Filtrates mit 10—15 Tropfen des betreffenden spezifischen Serums.

Eine Reihe anderer Autoren, die nach Uhlenhuth über dasselbe Thema arbeiteten, brachten an der Methode nur insofern eine Änderung an, als sie nicht Pferdeblut behufs Darstellung eines zur Erkennung von Pferdefleisch dienenden Serums den Kaninchen beibrachten, sondern andere, direkt von Pferdefleisch herrührende Flüssigkeiten, beziehungsweise Aufschwemmungen. So benutzte M. Piorkowski[1]) eine Verreibung von aus Pferdefleisch bereitetem Muskeleiweiss in destilliertem Wasser, die er Kaninchen in die Ohrvene einspritzte. Das Muskeleiweiss wurde gewonnen, indem fein gehacktes, möglichst fettfreies, ganz frisches Pferdefleisch gekocht und danach in siedende, 5-prozentige Natronlauge eingetragen wurde. Darauf wurde filtriert, aus dem Filtrat das Eiweiss mit Essigsäure ausgefällt, letzteres abfiltriert, mit kaltem Wasser nachgewaschen und noch feucht mit Alkohol und danach mit Äther verrieben. Das mit Hilfe dieses Präparates gewonnene Serum wurde auf sein Verhalten gegen Pferde-, Kalb-, Hammel- und Schweinefleisch geprüft, wobei nur in dem aus Pferdefleisch mit physiologischer Kochsalzlösung gewonnenen Auszuge sich Trübungen einstellten.

E. Ruppin[2]) schnitt von einem grossen, würfelförmigen Stück Pferdefleisch die äusseren Partien mit einem sterilen Messer ab, zerkleinerte den Kern in einer sterilisierten Fleischhackmaschine und presste in einer sterilisierten Fleischpresse aus. Derartiger Fleischpresssaft wurde Kaninchen zweimal wöchentlich in steigenden Mengen bis zu 20 *cc* intraperitoneal eingespritzt. Ein Tier erhielt Einspritzungen von wässrigem Pferdefleischauszug, der bereitet wurde, indem 100 *g* des, wie eben beschrieben, zerhackten Fleisches, mit 50 *cc* sterilem Leitungswasser

[1]) Ber. d. deutsch. pharmaz. Gesellsch. **12**, 30; durch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 984.

[2]) Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 356.

gemischt, etwa 6 Stunden bei niederer Temperatur gehalten und alsdann gelinde abgepresst wurden. Alle Versuchstiere lieferten ein mit Pferdefleischauszug reagierendes Serum; am empfindlichsten war dasjenige, das von dem mit wässrigem Pferdefleischauszug behandelten Kaninchen stammte. Kontrollversuche lehrten, dass in sauren Fleischauszügen spontane Fällungen eintreten können, die zu Täuschungen Anlass geben. Es wurden daher in den folgenden Versuchen die — beispielsweise durch Ausziehen von 100 *g* Fleisch mit 50 *cc* Wasser bereiteten — Fleischauszüge so lange mit Sodalösung versetzt, bis sie empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr röteten. Auf je 2 *cc* der alsdann mit dem gleichen Volumen 1,6-prozentiger Kochsalzlösung verdünnten Flüssigkeit wurde dann noch ein Tropfen einprozentige (auf wasserfreies Salz berechnet) Natriumkarbonatlösung zugesetzt; dann wurde durch ein Berkefeldfilter filtriert und 2 *cc* des Filtrats mit 0,2 *cc* Serum geprüft.

Sowohl reines Pferdehackfleisch als auch mit 1 % Salpeter, Natriumsulfit, Salizylsäure, Borsäure versetztes gab, in dieser Weise geprüft, sofort Fällung, während bei Rindfleisch, das mit denselben Konservierungsmitteln behandelt war, die Flüssigkeit auch nach dreistündigem Aufenthalt im Brutschrank klar blieb. Mischungen von Rindfleisch mit 5 % Pferdefleisch gaben bei der Prüfung nach einer Stunde Flocken, nach zwei Stunden Bodensatz, Mischungen mit 2 % Pferdefleich nach einer Stunde Trübung, nach zwei Stunden Flocken. Würste wurden zur Untersuchung vorbereitet, indem sie klein geschnitten und mit soviel 0,1-prozentiger Sodalösung übergossen wurden, dass sie vollständig damit bedeckt waren. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit abgegossen und, da sie sauer war, alkalisch gemacht; dann wurde mit 1,6-prozentiger Kochsalzlösung auf das doppelte verdünnt. Pferdemettwurst gab die typische Reaktion (auch bei weiterer Verdünnung des Auszuges auf das 25-fache), Pferde-Knoblauchswurst, die etwa 10 Minuten lang gekocht war, gab nach einer Stunde eine flockige Trübung, die sich später am Boden absetzte. Brühwürstchen aus Pferdefleisch, die 5 bis 10 Minuten gekocht waren, gaben nach siebenstündigem Verweilen des mit Serum versetzten Auszuges im Brutofen eine leichte Trübung, die sich nach 24 Stunden zu Boden setzte. Auszüge aus länger gekochten Würsten zeigten die Reaktion nicht.

G. von Rigler[1]) stellte das empfindliche Serum durch subkutane Injektion von 20-prozentigen, wässrigen Fleischauszügen her und gewann Sera, die für Reh-, Hasen-, Kaninchen-, Pferde-, Kuh-, Schweine- und Katzenfleisch spezifisch waren. Wenn Auszüge verschiedener Fleischsorten gemischt wurden, so reagierte auch die Mischung nur auf die Sera solcher Kaninchen, die mit den entsprechenden Fleischauszügen vorbehandelt waren. Der Verfasser hat die Reaktion nicht nur bei Auszügen aus rohem, sondern auch bei solchen aus gekochtem Fleisch erhalten.

Nötel[2]) breitete grob zerkleinerte Pferdefleischstücke in einer grossen Doppelschale aus, bedeckte sie mit 0,1-prozentiger Sodalösung, liess 3 Stunden bei 37° stehen, goss die dunkelrote Flüssigkeit ab, presste die Fleischstücke durch ein starkes, zuvor mit Sodalösung befeuchtetes Koliertuch und mischte den Presssaft mit der abgegossenen Flüssigkeit. Die Mischung wurde Kaninchen in 2 bis 3 tägigen Zwischenräumen unter die Rückenhaut gespritzt. Nach 10 bis 12 Einspritzungen lieferten die Tiere ein wirksames Serum. Der Verfasser zerkleinert das zu prüfende Fleisch, übergiesst es mit $^2/_3$ seines Gewichtes an 0,1-prozentiger Sodalösung, lässt bedeckt 2 Stunden im warmen Zimmer stehen und filtriert. Von dem Filtrat bringt er 3 Tropfen in ein Reagensgläschen und fügt 3 bis 4 Tropfen Serum hinzu. Zur Kontrolle wird eine zweite Reihe von Proben ohne Serumzusatz aufgestellt; ausserdem ist die spezifische Wirksamkeit des Serums gegenüber Pferde- und Rindfleischauszug zu kontrollieren. Bei der Untersuchung von ungeräuchertem Fleisch stellt man die Röhrchen 5 Minuten — nicht länger — in ein Wasserbad von 37°, bei der Untersuchung von kalt geräucherten Wurstwaren in ein solches von 40° C. Tritt innerhalb der 5 Minuten in den mit Serum versetzten Röhrchen eine Trübung ein, während die entsprechenden Kontrollröhrchen klar bleiben, so ist der Nachweis von Pferdefleisch erbracht.

G. Gröning[3]) benutzt zur Gewinnung des Serums Pferdefleischsaft, den er durch Gefrieren und Wiederauftauen von Fleischstücken erhält und den er Kaninchen subkutan injiziert. Das zu prüfende

---

[1]) Oesterr. Chemiker-Zeitung 5, 97.

[2]) Zeitschrift f. Hygiene und Infektionskrankheiten **39**, 373.

[3]) Zeitschrift f. Fleisch- und Milchhygiene **13**, 1; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **7**, 164.

Fleisch zieht er mit physiologischer Kochsalzlösung aus. Jess[1]), der eine sehr ausführliche Arbeitsvorschrift veröffentlichte, zieht gleichfalls mit physiologischer Kochsalzlösung aus, während er das Serum durch subkutane Injektion von Pferdeserum gewinnt. Besonderen Wert legt er auf umfassende Kontrollversuche, die sich sowohl auf die Wirksamkeit des Serums, als auch auf seine Spezifität zu erstrecken haben. Für gerichtliche Fälle gilt der Nachweis der Pferdefleischbeimengung nur dann als erbracht, wenn nur diejenigen Röhrchen einen Niederschlag aufweisen, zu denen das spezifische, auf seine Wertigkeit geprüfte Pferdeantiserum hinzugesetzt wurde.

In der Praxis der Nahrungsmittelkontrolle hat sich die biologische Methode des Pferdefleischnachweises als minder wirksam erwiesen, als die bisher besprochenen Arbeiten teilweise erwarten liessen. A. Juckenack[2]) warnt dringend davor, sich auf das biologische Verfahren beim Nachweis des Pferdefleisches in der Wurst zu verlassen. Bei frischen Würsten sei dieser Nachweis vielleicht noch möglich, bei Dauerwaren lägen aber ganz andere Verhältnisse vor, insbesondere spiele der Kochsalzgehalt, das Räuchern u. s. w. eine grosse Rolle. Auch nach Baier[3]) lassen die biologischen — und chemischen — Verfahren des Pferdefleischnachweises bei Würsten völlig im Stich.

Das Prinzip der Gewinnung eines spezifischen Antiserums, das spezifische Präzipitinreaktionen gibt, ist auch auf anderen Gebieten der Nahrungsmittel-Untersuchung herangezogen worden. Nur kurz erwähne ich, dass G. von Rigler[4]) angibt, es sei ihm gelungen, die Unterscheidung des Honigs von Würfel-, Kandis- und Traubenzuckerlösungen mit Hilfe eines Serums vorzunehmen, das er durch Behandlung von Kaninchen mit Honig erhielt.

Über die Differenzierung der Marktmilch arbeiteten V. Sion und N. Laptes[5]). Durch Einspritzen der Milch verschiedener Tiere in den Peritonealraum erzielten die Verfasser aus Kaninchen Sera,

[1]) Berliner tierärztliche Wochenschrift 1903, S. 377; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **9**, 99.

[2]) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 926.

[3]) Bericht des Untersuchungsamtes für die Landwirtschaftskammer der Provinz Brandenburg 1905, S. 5; durch Zeitschrift. f. Untersuchung des Nahrungs- und Genussmittel **8**, 749.

[4]) Österreichische Chemiker-Zeitung **5**, 97.

[5]) Zeitschrift f. Fleisch- und Milchhygiene **13**, 4 und 33; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **6**, 999.

die für die betreffenden Milcharten spezifisch waren. **Mit** ihrer Hilfe gelang es noch 2,5 % Schafmilch in Kuhmilch nachzuweisen. Auch in Käse und Butter konnten durch diese Methode etwaige fremde Beimengungen nachgewiesen werden. Nicht alle mit **Milch** behandelten Kaninchen lieferten ein präzipitierendes oder spezifisches Serum. Schaf- und Ziegenmilch erzeugten zuweilen ein beide Milcharten fällendes Serum.

Nachdem Uhlenhuth[1]) schon etwas früher durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Eidotter ein spezifisches Dotterantiserum erhalten hatte, das in stark verdünnten Dotterlösungen Niederschläge erzeugt, Eierklarlösungen aber unverändert lässt, hat man das biologische Verfahren auch zum Nachweis von Eigelb in Margarine und in Eiernudeln benutzt. Hierüber hat insbesondere A. Schütze[2]) gearbeitet. Grossen Kaninchen wurden in Abständen von 3 bis 4 Tagen subkutan je 6 bis 10 *cc* frisches, in sterilen Gläsern mit einem Glasstab zu einer leicht flüssigen Masse geschlagenes Hühnereigelb injiziert. Diese Einspritzungen wurden so lange fortgesetzt, bis die Tiere im Verlaufe von etwa 4 Wochen 50 *cc* dieses genuinen Eigelbs erhalten hatten. 6 Tage nach der letzten Injektion wurden die Kaninchen entblutet, und das abgeschiedene Serum wurde ohne Zusatz von Konservierungsmitteln im Eisschranke aufbewahrt. Zur Prüfung von Margarine auf Eigelb wurde 1 *cc* der im Wasserbade bei 45° geschmolzenen Margarine mit 9 *cc* offizinellem Olivenöl verdünnt, kräftig umgeschüttett und zu 5 *cc* dieser Mischung 0,5 bis 1 *cc* des Eidotterantiserums hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um und bringt das Röhrchen nebst Kontrollröhrchen (blinder Versuch mit Margarine-Ölmischung ohne Serum, sowie Kontrollprobe mit selbst bereiteter, eigelbhaltiger Margarine mit Serum) in den Brutschrank bei 45°. Bei Gegenwart von 0,5 bis 1 % Eigelb in der Margarine zeigt sich nach 45 bis 60 Minuten in den betreffenden Röhrchen eine dichte, flockige, ringförmige Trübung, die am deutlichsten beim Schräghalten des Röhrchens an der Grenze zwischen dem, die Reagensglaskuppe einnehmenden, spezifisch schwereren Serum und der darüber stehenden Fettschicht wahrzunehmen ist. Man darf die Beobachtungszeit nicht länger, als eben angegeben, ausdehnen, da — wie bereits Uhlenhuth fand — nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden auch Eierklar Niederschläge mit Dotterantiserum gibt.

---

[1]) Münchener medizinische Wochenschrift **50**, 184.

[2]) Zeitschrift f. Hygiene und Infektionskrankheiten **47**, **144**.

Zur Prüfung von Eiernudeln werden nach Schütze 5 *g* derselben in einem sterilen Porzellanmörser unter Zusatz von 25 *cc* physiologischer Kochsalzlösung mit einem Pistill gründlich zerkleinert. Man füllt dann die Mischung in einen Erlenmeyer-Kolben über, schüttelt im Schüttelapparat eine halbe Stunde tüchtig durch, pipettiert die Flüssigkeit ab und zentrifugiert in spitzen Röhrchen. Von der oben stehenden, klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit werden 5 *cc* in einem Reagensglase mit 0,5 bezw. 1 *cc* Eidotterantiserum versetzt. Tritt nach einstündigem Verweilen bei 37° eine Präzipitinreaktion ein, so ist der sichere Nachweis von Eigelb in den Eiernudeln geführt, bleibt die Fällung aus, so sind die Nudeln eigelbfrei.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die refraktometrische Untersuchung ätherischer Öle hat Utz[1]) Versuche angestellt. Der Verfasser kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Schluss, dass die Bestimmung der Refraktion insofern ein Kriterium des Alters ätherischer Öle abgibt, als der Brechungsindex vom jüngsten zum ältesten Öle stetig steigt, ohne dass dabei ein Zusammenhang mit dem spezifischen Gewicht und der Drehung ersichtlich wird. Der Brechungsindex gibt ausser der Polarisation ferner ein weiteres Hilfsmittel zur Unterscheidung terpenfreier von gewöhnlichen Ölen. Verfälschungen eines ätherischen Öles durch andere Körper kann man nachweisen, wenn diese einen von ersterem verschiedenen Brechungsindex haben.

Über die Beziehungen des Asche- und Kaliumkarbonatgehaltes vegetabilischer Pulver zu ihrem Feinheitsgrade berichtet Karl Dieterich[2]) in einer ausführlichen Abhandlung. Der Verfasser hat Pulver verschiedener Vegetabilien von verschiedenen Feinheitsgraden hergestellt und in diesen Pulvern den Asche- und den Kaliumkarbonatgehalt bestimmt; zur Verwendung kamen neun verschiedene Siebnummern, von denen das gröbste auf 1 *cm* Länge 8 Maschen und das feinste

[1]) Apotheker-Zeitung 1900; durch Pharm. Zentralhalle **41**, 457.

[2]) Vortrag, gehalten auf der 70. Versammlung Deutsch. Naturf. u. Ärzte Pharmaz. Zeitung 1898, No 77.

65 Maschen enthielt. Aus den Versuchen geht im allgemeinen hervor, dass bei fast allen Pflanzenpulvern mit dem Feinheitsgrade der Pulver der Aschengehalt zunimmt und der Kaliumkarbonatgehalt abnimmt. Eine Ausnahme davon machen Herba Conii, Hyoscyami und Meliloti. Dass der Gehalt an Asche mit der Feinheit des Pulvers zunimmt, erklärt Dieterich daraus, dass die Rippenteile, sowie die anorganischen festen Bestandteile der betreffenden Pflanze am schwersten pulverisierbar sind und deshalb erst zuletzt in das feine Pulver übergehen. Dies ist auch dann noch der Fall, wenn man, wie das D. A. B. vorschreibt, die Pflanzenteile von Rippenstücken und Stengelteilen befreit. Der Verfasser ist deshalb der Ansicht, dass die Verwendung von Pulvern in der Pharmazie nicht als einwandfrei angesehen werden kann, weil nach dem Resultate seiner Versuche ein grobes oder feines Pulver die Pflanze nicht ersetzen kann aus welcher es hergestellt ist.

Über die Prüfung der offizinellen Benzoësäure auf Chlorgehalt berichtet P. Süss[1]). P. N. Raikow[2]) hat ein einfaches Verfahren zum Nachweise des Chlors in der Benzoësäure veröffentlicht, welches Süss einer Nachprüfung unterzogen hat, die zu dem Resultate führte, dass die Methode einfach und bequem und, wenn es sich bestätigen sollte, dass Siam-Benzoëharz bei der nötigen Umsicht immer chlorfreie Benzoësäure bei der Sublimation liefert, auch zuverlässig ist. Als Reagens benutzt man eine Lösung von je 1 *g* Vanillin und Phlorogluzin in 100 *cc* Äther vom spezifischen Gewicht 0,720. Von diesem Reagens bringt man etwa 0,5 *cc* auf die innere Seite eines Porzellantiegeldeckels, dessen Durchmesser mindestens 8 *cm* betragen muss, und lässt unter langsamem Hin- und Herbewegen des Deckels den Äther verdampfen. Nun nähert man den mit der Innenseite nach unten gerichteten, nur wenig geneigten, fast senkrecht gehaltenen Porzellantiegeldeckel einer Weingeistflamme von etwa 2 *cm* Höhe auf 1 *cm* und bringt die an einer Platinöse befindliche Benzoësäure zum Verbrennen. Enthält nun die Benzoësäure nur Spuren von Chlor, so erscheint die Begrenzung der Stelle, an welcher die Benzoësäureflamme den Deckel berührt hat, ganz schwach rosa gefärbt; die Färbung tritt meist erst beim Erkalten des Deckels auf. Ein stärkerer Chlorgehalt der Säure bewirkt eine karmin- bis feurigrote Färbung der Berührungsstelle oder der ganzen Deckelfläche. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Phlorogluzinvanilleïn ($C_{20}H_{18}O_8$),

1) Pharm. Zentralhalle 41, 449.

2) Oesterr. Chemiker-Zeitung 1899, No. 5.

welches unter dem Einfluss des beim Verbrennen von chlorhaltigen Körpern sich bildenden Chlorwasserstoffs entsteht.

Zum Nachweise von Kurkuma in gepulverter Rhabarberwurzel schlägt Anselmier[1]) folgendes Verfahren vor, das sehr empfindlich sein soll: Man erwärmt 0,1 *g* des Untersuchungsobjekts eine Minute lang gelinde mit 20 Tropfen Olivenöl und bringt einen Tropfen der Mischung auf weisses Filtrierpapier, bei Gegenwart von Kurkuma entsteht rings um den Tropfen eine charakteristische gelbe Zone, die bei Abwesenheit von Kurkuma kaum gelb gefärbt ist.

Arzberger[2]) empfieht zu dem gleichen Zweck in folgender Weise zu arbeiten: Man erwärmt das zu untersuchende Rhabarberpulver mit Chloroform und befeuchtet mit der filtrierten Lösung einen Streifen Filtrierpapier. Die Lösung ist meist farblos, manche Rhabarbersorten geben jedoch eine schwache Gelbfärbung, durch die man sich nicht täuschen lassen darf. Das imprägnierte und getrocknete Filtrierpapier taucht man nun in eine salzsaure Borsäurelösung, bei Gegenwart von Kurkuma tritt eine schöne Rosafärbung auf. Ferner befeuchtet man etwa 0,1 *g* des zu untersuchenden Pulvers auf einem Stück Filtrierpapier mit Äther, lässt diesen abdunsten und betupft hierauf die Rückseite des Papiers mit einigen Tropfen einer heissen Lösung von Borsäure in konzentrierter Salzsäure. Auch hier tritt bei Anwesenheit von Kurkuma eine Rosafärbung auf, die auf Zusatz von Ammoniak in eine schöne Blaufärbung übergeht.

Über die Wertbestimmung von Cortex Granati berichtet W. Stoeder[3]). Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Granatwurzelrinde schlägt der Verfasser folgende, von dem Verfahren des D. A. B. IV abweichende, Methode vor: 20 *g* der gepulverten, wasserfreien Droge durchschüttelt man während 12 Stunden häufiger mit einer Mischung aus 100 *cc* Chloroform und 5 *cc* Ammoniak. Alsdann fügt man 20 *cc* oder so viel Wasser zu, bis sich nach kräftigem Umschütteln das Pulver zusammenballt, und lässt absetzen. Man filtriert nun 75 *cc* der Chloroformlösung ab und wäscht das Filter so lange mit Chloroform nach, bis einige Tropfen davon beim Verdunsten an der Luft keinen Rückstand hinterlassen, der mit Kaliumquecksilberjodid eine Alkaloid-

---

1) Ph. Post; durch Deutsch-Amerikan. Apotheker-Zeitung **26**, 4.
2) Zeitschr. d. allgem. Oesterr. Apoth.-Vereins **59**, 271.
3) Pharm. Weekbl.; durch Zeitschr. d. allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. **55**, 596.

reaktion gibt. Von dem Filtrate destilliert man zwei Drittel des Chloroforms ab, bringt die zurückbleibende Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und spült das Destillationsgefäss zweimal mit 5 *cc* Chloroform nach. Die Chloroformlösung schüttelt man mit 10 *cc* $^1/_{10}$-normal Salzsäure, lässt diese durch ein Filter laufen und schüttelt die Chloroformlösung mit Wasser genügend aus. Filtrat und Waschwasser versetzt man mit drei Tropfen Hämatoxylinlösung und titriert die überschüssige Säure mit $^1/_{10}$-normal Alkali zurück. Bei der Berechnung der durch die Säure gebundenen Alkaloide nimmt der Verfasser ein mittleres Molekulargewicht von 147,5 an. Für europäische Stamm- und Wurzelrinde verlangt Stoeder einen Gesamtalkaloidgehalt von 0,4 bis 0,5 %, in indischer Wurzelrinde dagegen 1,8 bis 2 %. Für Extrakte aus europäischer Stamm- und Wurzelrinde verlangt er 1,25 bis 1,5 %, bei indischer 4 bis 4,5 % Gesamtalkaloid in wasserfreiem Extrakt.

Über die Prüfung von Codeïnum phosphoricum nach dem D.A.B.IV berichtet Ph. Ludwig[1]). Das D. A. B. IV sagt über die Untersuchung des Kodeïnphosphats unter anderem: In der wässerigen Lösung (1 : 20) ruft Kalilauge einen weissen Niederschlag hervor; und weiter: 0,01 *g* Kodeïnphosphat liefert mit 10 *cc* Schwefelsäure eine farblose Lösung. Der Verfasser hat nun das Verhalten des Kodeïnphosphats gegen Kalilauge und gegen Schwefelsäure einer erneuten Prüfung unterzogen. er bestätigt die schon von anderer Seite[2]) gemachte Beobachtung, dass auf Zusatz von 10 *cc* Schwefelsäure zu 0,01 *g* reinem Kodeïnphosphat eine vorübergehende Rosafärbung eintritt; diese Färbung unterbleibt jedoch, wenn man das Salz allmählich in die Säure einstreut. Eine bleibende Rosafärbung rührt nach E. Merck von einem geringen Eisengehalt, eine anfangs gelbe, später grün werdende Färbung von einem geringen Selengehalt der Schwefelsäure her. Der Verfasser stellt ferner fest, dass man eine schöne, blaue oder violette Färbung mit eisenhaltiger Schwefelsäure nur dann erhält, wenn man das Kodeïnphosphat auf die Schwefelsäure streut. Bezüglich des Verhaltens von Kodeïnphosphat gegen Kalilauge beobachtete Ludwig, dass sich nicht sofort ein Niederschlag bildet, sondern es entsteht beim Einfallen eines jeden Tropfens Kalilauge in die Kodeïnlösung zunächst eine wolkige Trübung, die beim leichten Umschwenken wieder verschwindet. Die Abscheidung

[1]) Pharm. Zeitung **47**, 420; durch Chem. Zentralblatt **73**, II, 147.
[2]) Vergl. diese Zeitschrift **40**, 752.

der kristallinischen Base erfolgt beim ruhigen Stehen erst innerhalb 24 Stunden oder bereits nach 1 bis 5 Minuten, wenn man die Flüssigkeit kräftig schüttelt, und noch rascher, wenn man die Glaswand gleichzeitig mit einem Glasstabe reibt.

Zur Bestimmung von Kodeïn im Opium empfiehlt Charles E. Caspari[1]) folgendes Verfahren: Man zieht 50 *g* Opium mit Wasser aus, dampft den Auszug auf dem Wasserbade auf etwa 250 *cc* ein, fügt 5 *g* Baryumazetat hinzu, verdünnt auf etwa 700 *cc*, filtriert, wäscht mit kaltem Wasser aus und konzentriert Filtrat und Waschwasser; diese Behandlung mit Baryumazetat wiederholt man so lange, bis bei erneutem Zusatz von Baryumazetat und nachfolgendem Verdünnen kein Niederschlag mehr entsteht. Man konzentriert nun wiederum, versetzt mit einem geringen Überschuss von 10-prozentiger Natronlauge, filtriert vom ausgeschiedenen Thebaïn, Papaverin und Narkotin ab, wäscht mit Wasser aus, säuert Filtrat und Waschwasser mit verdünnter Salzsäure an, konzentriert, fügt Ammoniak (2 %) im Überschuss hinzu, filtriert vom hierdurch ausgeschiedenen Morphin ab, wäscht aus, säuert wieder mit verdünnter Salzsäure an, konzentriert und behandelt diese konzentrierte Flüssigkeit nochmals mit Ammoniak von 2 %, das zuletzt erhaltene Filtrat und Waschwasser dampft man auf etwa 75 *cc* ein, macht mit 2-prozentiger Ammoniaklösung alkalisch und zieht mit Benzol mehrere Male aus. Aus den Benzolauszügen entfernt man das Benzol; der hinterbleibende Rückstand ist das in dem Untersuchungsobjekt vorhandene Kodeïn, welches man entweder wägen oder titrieren kann.

Über die Prüfung von Glyzerophosphaten berichtet Riedel[2]). Man prüft die 5-prozentige Lösung der Präparate auf Sulfate, Chloride, von denen geringe Mengen zulässig sind, Baryt und Schwermetalle; in der kalt bereiteten, wässerigen Lösung darf auf Zusatz von molybdänsaurem Ammon im Überschuss bei gewöhnlicher Temperatur kein Niederschlag entstehen. Behandelt man die Präparate mit absolutem Alkohol, filtriert und verdunstet das Filtrat, so darf der Verdunstungsrückstand kein Glyzerin enthalten. Zum Nachweise von Ammoniak, welches gelegentlich in einigen Präparaten vorkommt, erwärmt man mit Natronlauge.

---

[1]) Pharmac. Review **22**, 348; durch Chem. Zentralbl. **75**, II, 1347.

[2]) Deutsch-Amerikan. Apotheker-Zeitung **26**, **11**.

Für die Prüfung von Verbandwatte teilt Russenberger[1] ein Verfahren mit, welches sich darauf gründet, dass eine reine und langfaserige Baumwolle schneller und mehr Flüssigkeit aufsaugt als eine kurzfaserige oder eine aus Abfällen der Spinnereien hergestellte Watte. Zur Ausführung des Versuches schneidet man die zu prüfende Watte in Streifen von 4 bis 7 *cm* Breite und hinreichender Länge, dreht sie zusammen und stellt sie in graduierte Glasröhren, welche einige Kubikzentimeter ganz verdünnte Kochenillelösung enthalten. Die Flüssigkeit wird um so rascher und höher in den Fasern aufsteigen, je länger sie sind, und man kann aus der Menge der in der Röhre nach einer bestimmten Zeit verbleibenden Flüssigkeit leicht einen Schluss auf die Güte der Watte ziehen. Gleichzeitig beobachtet man die Intensität, mit welcher sich die Färbung in die Höhe erstreckt. Um der Verbandwatte einen sogenannten knirschenden Griff zu geben, der bekanntlich für die Beurteilung der Güte der Watte ohne Wert ist, tränkt man sie häufig mit Stearin: eine solche Watte nahm bei dem oben beschriebenen Versuche eine gelbliche bis violette Färbung an, während reine Watte eine rein rosenrote Färbung zeigte.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht von Strontium. Als Th. W. Richards das Atomgewicht des Strontiums 1894[2] auf Grund der Analyse des Strontiumbromids festgestellt und dabei gefunden hatte, dass es wahrscheinlich um 0,2 höher ist als 87,5, welcher Wert damals allgemein angenommen wurde, stellte er kurz darauf auch Versuche an, durch die Analyse des Strontiumchlorids die bei der Analyse des Strontiumbromids erhaltenen Resultate zu bestätigen. Dabei stiess er jedoch auf Widersprüche, die ihn veranlassten von einer Veröffentlichung der diesbezüglichen Arbeit bis zu einer Aufklärung derselben abzusehen. Nun hat aber die Neubestimmung des Atomgewichts des Chlors[3] Licht in diese Frage gebracht, und jetzt gibt Richards die damals ausgeführten Arbeiten bekannt.[4]

[1] Pharm. Zentralhalle 41, 772.
[2] Proc. Amer. Acad. 30, [illegible]; vergl. diese Zeitschrift 34, [illegible].
[3] Vergl. diese Zeitschrift 45, [illegible].
[4] Proc. Amer. Acad. 40, No. 17; durch Zeitschrift f. anorg. Chemie 47, 145.

Als Ausgangsmaterial diente ihm Strontiumkarbonat, das ihm bei der Analyse des Strontiumbromids übrig geblieben war, und das er auf folgende Weise hergestellt hatte: Aus einer wässrigen Lösung von käuflichem, reinem Chlorstrontium wurden Eisenoxyd und Tonerde durch Fällen mit Ammon und etwas kohlensaurem Ammon entfernt. Aus dem Filtrat wurde das Strontium mit Schwefelsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser zur Entfernung von Kalzium und Magnesium bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Darauf wurde durch Behandeln mit Ammoniumkarbonat das Strontiumsulfat zum Teil in Karbonat umgewandelt, behufs Trennung vom Baryt, dann Salzsäure bis zum Vorwalten hinzugefügt und das Ganze samt Niederschlag 9 Monate sich selbst überlassen.

Die überstehende, bis auf ganz geringe Spuren von Kalzium und Baryum reine Lösung von Strontiumchlorid wurde in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Strontium mit kohlensaurem Ammon als Karbonat gefällt. Durch zweimaliges Auskristallisierenlassen des durch Lösen des Karbonats in reiner Salpetersäure erhaltenen Nitrats wurden auch die letzten Spuren von Baryum und Kalzium entfernt, so dass diese in der zweiten Mutterlauge nicht einmal mehr spektralanalytisch nachgewiesen werden konnten. Aus den reinsten der so dargestellten und bei 139^0 getrockneten Kristalle von Strontiumnitrat wurde das Karbonat durch Lösen in Wasser in einer Platinschale und Einleiten von Ammoniak und Kohlensäure durch ein Platinrohr hergestellt. Nachdem durch 10-maliges Dekantieren ausgewaschen war, wurde in einem doppelten Platintiegel über der Weingeistlampe geglüht, wobei auch die letzten Spuren von Nitrat entfernt wurden. Es resultierte dabei ein Gemisch von reinem kohlensaurem Strontium und Strontiumoxyd, das durch Behandeln mit vollkommen reiner Salzsäure in das Chlorid übergeführt wurde. Die Kieselsäure wurde nun durch Eindampfen in einer Platinschale und Glühen abgeschieden und aus dem Filtrat das reine Salz nach dem Ansäuern auskristallisieren gelassen. Mit dem so erhaltenen Material wurden die definitiven 4 Analysen ausgeführt. Das bei denselben benutzte Silber, das erst durch Elektrolyse kristallinisch gefällt und dann in einem Kalkschiffchen im Vakuum geschmolzen war, enthielt als Verunreinigung höchstens $^1/_{30000}$ seines Gewichtes an Sauerstoff eingeschlossen, was natürlich als ganz einflusslos auf das Resultat vernachlässigt werden

konnte. Das Schmelzen des Strontiumchlorids in Salzsäuregas und Stickstoff, das Abkühlenlassen in Stickstoff und Überführen in das Wägeglas geschah bei der ersten Analyse in demselben Apparat, der bei der Analyse des Strontiumbromids verwendet worden war, bei den drei anderen Analysen, die von H. G. Parker ausgeführt wurden, wurde der für die Analyse des Magnesiumchlorids abgeänderte Apparat benutzt. Aus dem so erhaltenen Strontiumchlorid wurde schliesslich eine mindestens $^n/_{10}$-Lösung hergestellt und auf diese eine ebenso verdünnte Silberlösung wirken gelassen. Der Endpunkt wurde auch hier mit Hilfe des Nephelometers festgestellt, und zwar als solcher der Punkt angenommen, bei dem die überstehende Flüssigkeit gleich viel Silber und gleich viel Chlor gelöst enthielt. Das Ergebnis der 4 Versuche ist folgendes:

Das Verhältnis von Strontiumchlorid zu Silber.

No. der Bestimmung	Gewicht des geschmolz. wasserfreien $SrCl_2$ (im Vakuum) in *g*	Gewicht des geschmolz. Silbers (im Vakuum) in *g*	Verhältnis $2 Ag : SrCl_2 = 100.000 : x$ x =
1	4.2516	5,7864	73,476
2	2,4019	3,2688	73,480
3	3,5184	4.7886	73,475
4	3,0264	4,1189	73,476
			73,477

Auf Grund dieses Resultates berechnete nun Richards 1896 mit Hilfe der damals als richtig angenommenen Atomgewichte für Silber (107,93) und Chlor (35,455) das Atomgewicht des Strontiums zu 87,697, eine Zahl, die um 0,033 von der bei der Analyse des Bromids gefundenen differiert. Dieser Differenz wegen sah Richards von einer Veröffentlichung seiner Arbeit ab und hat sich erst jetzt, nachdem diese durch die Neubearbeitung des Atomgewichts des Chlors beseitigt ist, dazu entschlossen. Denn jetzt berechnet sich aus denselben oben mitgeteilten Ergebnissen mit Hilfe des neuen Atomgewichts für Chlor (35,473) das Atomgewicht des Strontiums zu 87.661, also fast genau dieselbe Zahl, die bei der Analyse des Strontiumbromids (87,663) resultierte. Richards hält zwar auch das Atomgewicht des Silbers nicht für ganz einwandsfrei richtig, doch möchte er, bevor diese Frage nicht definitiv erledigt ist, deshalb noch keine Korrektur anbringen. Als Mittel seiner beiden Arbeiten ergibt sich für das Atomgewicht des Strontiums die Zahl 87,662.

[1] Richards und Parker, Proc. Amer. Acad. **32**, 62; diese Zeitschr. **36**, 551.

Über die Löslichkeit des Globulins in Salzlösungen.

Von

Thomas Osborne und Isaak F. Harris.[1]

Manche Proteïnsubstanzen, die sich in reinem Wasser nicht lösen, gehen auf Zusatz eines neutralen Mineralsalzes in Lösung. Proteïne, die so in verdünnten Salzlösungen löslich sind, heissen Globuline: sie sind in tierischen und vegetabilischen Geweben weit verbreitet und finden sich besonders zahlreich in den Samen von fast allen darauf untersuchten Pflanzen. Wenn sich auch die Samenglobuline von den tierischen Globulinen in manchen Beziehungen unterscheiden, besonders indem sie in den meisten Fällen aus ihren Lösungen durch Magnesiumsulfat nicht gefällt werden, so weisen sie doch in bemerkenswertem Grade den wesentlichen Charakter des Globulins auf: die Löslichkeit in Salzlösungen und die Unlöslichkeit in reinem Wasser. Vieler dieser Pflanzenglobuline sind bei Zimmertemperatur in relativ starken Salzlösungen, das heisst in solchen von 2 bis 3 % Kochsalz nur schwach löslich, während sie sich in Lösungen von 5 bis 10 % Kochsalz in grosser Menge auflösen. Die Löslichkeit des Globulins wächst mit der Temperatur und nimmt über 30° besonders rasch zu. Konzentrierte Lösungen, die man bei diesen höheren Temperaturen dargestellt hat, setzen das Globulin beim Abkühlen entweder in Kristallen oder wohlgeformten Kügelchen oder Sphäroiden ab.

Wir haben also in den Samen Proteïnsubstanzen, welche in typischer Weise die Eigenschaft zeigen, durch Lösungen von neutralen Mineralsalzen gefällt zu werden. Die Menge des hierzu erforderlichen Salzes wechselt mit der Natur des Proteïns sowohl wie mit der des Salzes.

[1]) Aus dem American Journal of Physiology XIV, No. 11, bearbeitet und übersetzt von Dr. Griessmayer.

Manche Salze, welche bei einer gewissen Konzentration viel Globulin auflösen, lösen bei höheren Konzentrationen weniger und bei noch höheren gar nichts, so dass die Lösung eines Globulins, die mit einer verdünnten Lösung eines solchen Salzes bereitet worden ist, vollständig gefällt wird, wenn man Kristalle desselben Salzes zufügt, bis die Konzentration auf einen bestimmten Grad gesteigert wird. Ammonsulfat fällt alle Proteïne, mit Ausnahme der Peptone, wenn man es in ihre Lösungen bis zur vollständigen Sättigung einführt, und fällt manche, wenn man es bis zu einem bestimmten Grad der Konzentration hineinbringt, der für jedes charakteristisch ist. Infolge dieser Eigentümlichkeit ist die Trennung einiger Proteïne von einander durchgeführt worden, und die Konzentrationsgrenzen, zwischen welchen diese Fällung beginnt und vollendet wird, sind für sie festgestellt worden. Das Verhalten der meisten dieser Globuline gegen gesättigte Lösungen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat und Chlornatrium wurde ebenfalls bestimmt und berichtet. Nichts ist jedoch über die Natur des Prozesses bekannt, durch welchen das Salz die Lösung des Proteïns bewirkt, und dieser Gegenstand, so sehr er auch die Aufmerksamkeit auf sich zog, ist nur noch wenig studiert.

Da eine quantitative Bestimmung der Löslichkeit der Globuline zur Zeit noch nicht vorliegt, so haben die Verfasser eine solche mit dem Globulin Edestin aus dem Hanfsamen unternommen, weil dieses leicht in kristallinischem Zustande herzustellen ist, weil es in Wasser gänzlich unlöslich ist und weil es mit Mineralsäuren bestimmte kristallinische Salze bildet, die Osborne genau studiert hat, und deren Eigenschaften und Zusammensetzung schon bekannt sind.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass man 2 *g* des lufttrockenen Präparates in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche in so viel Wasser suspendierte, dass dieses mit den später hinzuzusetzenden Salzlösungen gerade 20 *cc* ausmachte. Nachdem man die Mischung einige Zeit bei 20 ° geschüttelt hatte, liess man das ungelöste Globulin absitzen, sog 10 *cc* der klaren Lösung mit der Pipette heraus, bestimmte ihren Stickstoffgehalt und berechnete hieraus ihren Gehalt an Edestin. Es wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, indem man allmählich grössere Mengen der Salzlösung und entsprechend weniger Wasser dazu nahm, so dass die Anzahl der Moleküle des Salzes in jeder Portion allmählich grösser wurde. Obgleich die erhaltenen Resultate in manchen Fällen grosse numerische Unterschiede aufweisen, so sind sie doch

hinlänglich übereinstimmend, um einen verwertbaren Vergleich zwischen den verschiedenen Klassen von Salzen zuzulassen und ihre relative Lösungskraft annähernd festzustellen. Osborne hat gezeigt, dass das Edestin mit sehr geringen Säuremengen Salze bildet, die, obwohl sie in derselben Form kristallisieren wie das freie Edestin, sich von einander in ihren Löslichkeiten unterscheiden. Die Verfasser haben daher die Löslichkeit solcher Edestinsalze in normaler Kochsalzlösung bei 25 ⁰ mit dem Resultate bestimmt, dass, während der Gehalt an gebundener Säure, der im Edestinmonochlorid vorhanden ist, auf die Löslichkeit dieses Globulins in Kochsalzlösung nur eine geringe Wirkung ausübt, der im Bichlorid und Sulfat gebundene Säuregehalt die Löslichkeit in erheblichem Grade herabsetzt.

Bei den folgenden Versuchen wurde immer nur sehr sorgfältig präpariertes Edestin genommen, das aus warmen Lösungen von Chlornatrium wiederholt umkristallisiert war, und schliesslich auch noch ein solches, das durch Zusatz einer berechneten Menge von $^1/_{10}$ normaler Natronlauge, mit sehr viel Wasser verdünnt, gegen Phenolphthaleïn vollkommen neutral gemacht worden war. Nach der Neutralisation wurde dieses Edestin sorgfältig gegen die Kohlensäure der Luft geschützt, bis es dann durch absoluten Alkohol vollständig wasserfrei gemacht wurde.

Löslichkeit des Edestins in Lösungen von Chloriden.

Die gebrauchten Lösungen enthielten so viel Gramme Salz in einem Liter, als Einheiten in ihrem Molekulargewicht enthalten sind, das heisst die Lösungen der Chloride der einwertigen Basen waren normal, die der zweiwertigen Basen zweifach normal, da es sich darum handelte, die lösende Kraft des Salzes Molekül für Molekül zu vergleichen. Es ergab sich hierbei, dass die Chloride der einwertigen Basen Natrium, Kalium und Cäsium die nämliche lösende Kraft besassen, die nur die Hälfte von der der zweiwertigen Basen Baryum, Strontium, Kalzium und Magnesium beträgt, das heisst, die Löslichkeit ist unabhängig von der Natur der Base und proportional den Chloratomen. Nur das Lithiumchlorid bildet eine schlagende Ausnahme, es hat eine viel geringere lösende Kraft wie die anderen einwertigen Chloride. Der Grund dieses Verhaltens konnte noch nicht entdeckt werden.

Löslichkeit des Edestins in Lösungen von Sulfaten.

Bei den meisten Sulfaten ist die Löslichkeit des Edestins dieselbe wie bei den Chloriden. Es ist schon längst bekannt, dass Natriumsulfat am meisten Proteïnsubstanzen fällt, wenn man es in gehöriger Menge in deren Lösungen hineinbringt. Dies ergab sich auch bei diesen Versuchen, welche zeigen, dass, während eine halbe molare Lösung das Edestin ebenfalls leicht auflöst, wie jedes andere Salz, eine volle molare Lösung kaum irgend etwas in Lösung bringt. Bei Kaliumsulfat bemerkte man dieselbe Wirkung, aber bei der beschränkten Löslichkeit dieses Sulfates tritt eine tatsächliche Fällung nicht ein. Bei den Versuchen mit diesem Salze benutzte man eine gesättigte Lösung und berechnete den Gehalt an vorhandenem Salze nach der entsprechenden Menge einer molaren Lösung. Die Kurve mit Kaliumsulfat dehnt sich über 14.5 % aus, was einer gesättigten Lösung dieses Salzes entspricht. Diese Ausdehnung erhielt man dadurch, dass man eine Lösung benutzte, die eine gleiche Anzahl von Kalium- und Natriumsulfat-Molekülen enthielt. Mit dieser Lösung folgt die Kurve nahezu demselben Laufe, dem Lösungen von Natriumsulfat von gleicher molekularer Konzentration folgen, so dass es also doch wahr ist, wenn man behauptete, dass das Kaliumsulfat dieselbe Fällungskraft besässe wie das Natriumsulfat, wenn es in Wasser genügend löslich wäre.

Die Kurve von Lithiumsulfat folgt denen von Kalium- und Natriumsulfat in so weit, bis letztere zu fallen beginnen. Beim Lithiumsulfat blieb der Gehalt an gelöstem Edestin bei steigender Konzentration der Salzlösung praktisch konstant, und eine Verminderung der Löslichkeit wurde nicht bemerkt.

In der Regel nimmt man an, dass das Magnesiumsulfat die Globuline fälle, wenn es in genügender Menge zu den Lösungen derselben gesetzt werde, dies ist aber nicht der Fall mit dem Edestin und vielen anderen pflanzlichen Globulinen, obwohl dieselben als echte Globuline aufzufassen sind, wenn anders Unlöslichkeit in Wasser und leichte Löslichkeit in Lösungen von Neutralsalzen als wesentliche Eigenschaften dieser Klasse von Substanzen betrachtet werden müssen.

Löslichkeit des Edestins in Lösungen von Bromiden und Jodiden.

Aus den (hier nicht mitgeteilten) Kurven über die Versuche mit obigen Salzen geht hervor, dass Lösungen von Kalium- und Natrium-

jodid dieselbe lösende Kraft besitzen, welche viel grösser ist wie diejenige von Lösungen von Bromiden derselben molekularen Konzentration und ein wenig grösser wie die der Chloride von zweiwertigen Basen.

Sowohl Natrium- wie Kaliumbromid zeigen nahezu dieselbe lösende Kraft, die viel höher ist wie die der entsprechenden Lösungen der Chloride. Die Bromide von Baryum und Kalzium haben praktisch dieselbe lösende Kraft, aber diese ist nur ein wenig grösser wie die der Bromide der einwertigen Basen und entschieden geringer wie der Chloride der zweiwertigen Basen oder der Sulfate.

Das Lithiumbromid hat wie Lithiumchlorid weniger lösende Kraft, wie die entsprechenden Lösungen von Natrium- und Kaliumbromid, aber dieselbe lösende Kraft wie Lösungen von Chlornatrium von derselben molekularen Konzentration.

Löslichkeit des Edestins in Lösungen von einer starken Base mit einer schwachen Säure und von einer starken Säure mit einer schwachen Base.

Die bisher beschriebenen Lösungen enthielten Salze, die gegen Phenolphthaleïn vollständig neutral sind. Versuche mit Kaliumchromat, Natriumsulfat und Natriumthiosulfat zeigen aber, dass alle diese drei energischere Lösungsmittel für Edestin bilden wie alle früher genannten Salze. Diese drei Salze werden mit alkalischer Reaktion hydrolytisch dissoziiert und nähern sich in ihrer lösenden Kraft dem Natriumkarbonat, das schon seit langem als ein kräftiges Lösungsmittel für Proteïne bekannt ist. Wenn wir andrerseits die lösende Kraft von Mangan- und Eisensulfaten vergleichen, so finden wir, dass diese weniger wirksam sind wie die Sulfate der starken Basen, wahrscheinlich weil durch hydrolytische Dissoziation ihre Lösungen eine geringe Azidität bekommen. Bei Manganchloridlösungen werden die Resultate durch eine Alteration des gelösten Edestins kompliziert, welche bei Lösungen eintrat, welche grössere Mengen des Salzes gelöst enthielten. Molare Lösungen von 8—10 *cc* dieses Salzes lieferten beim Stehen allmählich einen flockigen Niederschlag, der sich in erheblicher Menge über dem ungelösten Edestin anhäufte. Dieser Niederschlag erwies sich als unlöslich in Chlornatriumlösungen und besteht ohne Zweifel aus Edestan, das, wie Osborne gezeigt hat (Zeitschrift f. physiolog. Chemie 1901, XXXIII, S. 225), sich unter der Einwirkung geringer Säuremengen rasch bildet. Mit 7 *cc* bildete sich nur eine unbedeutende Menge von

dieser Substanz, selbst nach dreistündigem Stehen. In Lösungen, die weniger wie 7 cc Manganchlorid enthielten, oder die mit Mangansulfat bereitet waren, entstand diese Substanz nicht.

Dass Lösungen von Mangan- und Eisensalsen überhaupt Edestin zu lösen vermögen, ist überraschend, um so mehr, als die Lösungen der Chloride und Sulfate der anderen Schwermetalle gar keine Lösungskraft besitzen.

Löslichkeit des Edestins in Lösungen von Azetaten.

Gegen Azetate verhält sich das Edestin in ganz anormaler Weise. Lösungen von Natrium-, Kalium- und Ammonazetat lösen bei keinem Grade der Konzentration irgend etwas davon auf, während die Azetate der alkalischen Erden fast dieselbe lösende Kraft besitzen wie ihre Chloride, während das Magnesiumazetat entschieden weniger wirksam ist wie sein Chlorid oder die soeben genannten Azetate. Manganazetat verhält sich wie Baryumazetat. Die Versuche mit diesem Salze waren jedoch nicht zufriedenstellend, weil es zu schwer war, eine neutrale Lösung dieses Salzes herzustellen. Die Lösung des reinen kristallisierten Salzes verhielt sich entschieden sauer gegen Phenolphthaleïn und konnte nicht neutral gemacht werden, ohne das Mangan zu fällen. Die Auflösung von Edestin in Manganazetat wird durch Verdünnung mit Wasser gefällt.

Die Azetate von Silber, Blei und Kupfer haben stark lösende Eigenschaften und übertreffen hierin alle bisher geprüften Salze. Alle drei haben dieselbe Lösungskraft und stimmen genau mit der freien Salzsäure und Essigsäure (Osborne l. c.).

Das metallische Ion verbindet sich offenbar mit dem Edestin, da Reaktionen auf die freien Ionen dieser Metalle in den Edestinlösungen nicht erhalten werden konnten. So hat die Lösung des Edestins in Kupferazetat eine tiefblaue Farbe, so stark wie eine Ammonlösung in derselben Menge von Kupferazetat.

Die Lösung in Silberazetat gibt mit sehr wenig Salzsäure einen Niederschlag, der in einer etwas grösseren Menge Salzsäure vollständig löslich ist und unter diesen Umständen kein Chlorsilber liefert.

Dialysiert man die Lösung in Bleiazetat gegen Wasser, bis sie von einem Überschuss von Bleiazetat frei ist, so erhält man bei weiterem Dialysieren gegen Alkohol eine klare durchscheinende Gallerte. Die

Asche dieser Gallerte enthält viel Blei, zum Zeichen, dass das Metall in Verbindung mit dem Edestin gestanden hat.

Lösungen des Edestins mit diesen Azetaten verhalten sich wie solche mit freien Säuren. Sie werden durch Verdünnung mit Wasser nicht gefällt, auch nicht durch eine erhebliche Menge Alkohol, aber mit überschüssigen Mengen des letzteren erhält man voluminöse durchscheinende Gallerten.

Zusatz von etwas Chlornatrium- oder Natriumazetat-Lösung erzeugt einen starken Niederschlag, gerade wie in einer mit etwas Salzsäure bereiteten Edestinlösung. Umgekehrt werden Edestinlösungen in Chlornatrium durch etwas Kupferazetatlösung gefällt, gerade wie bei der freien Säure.

Die Lösung in Bleiazetat verhält sich gegen Lackmus alkalisch, gegen Phenolphthaleïn hingegen entschieden sauer, wobei die Azidität dieser Lösung, wie sie durch den letzteren Indikator angezeigt wird, bei weitem grösser ist wie die einer Azetatlösung allein. Wenn 1 *g* Edestin in 18,7 *cc* Wasser aufgelöst wurde, das 1,3 *cc* einer $^1/_{10}$-molaren Bleiazetatlösung enthielt, so musste man 1,3 *cc* einer $^1/_{10}$ normalen Kalilauge hinzufügen, um die gegen Phenolphthaleïn saure Reaktion zu neutralisieren, während 0,1 *cc* hinreichend waren, um mit demselben Betrage einer Azetatlösung allein eine stark rote Reaktion zu erhalten. Die Edestinlösung verhielt sich so, wie wenn die Hälfte der $C_2H_3O_2$-Ionen im freien Zustande zugegen wären. In Übereinstimmung damit war die Löslichkeit des Edestins dieselbe wie in einer Lösung, die diesen Gehalt an freier Essigsäure enthält.

Im Zusammenhang hiermit ist es interessant zu bemerken, dass die lösende Kraft des Silberazetates mit seinen um die Hälfte zahlreicheren $C_2H_3O_2$-Ionen dieselbe ist wie die der Kupfer- und Bleiazetate.

Die Löslichkeit des Edestins in diesen metallischen Azetatlösungen ist von einer ganz anderen Ordnung wie die bei den anderen bisher beschriebenen Salzen, denn von diesen anderen Salzen braucht man eine relativ grosse Menge, um die entsprechenden Edestinmengen in Lösung zu bringen, und aus diesen Lösungen wird das Edestin durch Verdünnung mit Wasser unverändert gefällt.

Lösungen von anderen metallischen Azetaten, wie zum Beispiel von Zink oder Quecksilber, lösen das Edestin überhaupt nicht auf, sondern verhalten sich wie die meisten anderen Salze der Schwermetalle, das heisst, wie eine Mischung eines Neutralsalzes mit freier Säure.

Durch diese wird das Edestin rasch in eine geronnene Masse verwandelt, die in Salzlösungen nicht weiter löslich ist.

Löslichkeit des Edestins in Ammonsalzen.

Da die Ammonsalze Stickstoff enthalten, so kann der Gehalt an gelöstem Edestin nicht aus dem Stickstoffgehalt der Lösung bestimmt werden, doch fand man, dass die Löslichkeit in Chlorammonlösungen dieselbe ist wie in Chlornatrium, indem man die ungelösten Rückstände, welche beim Behandeln des Edestins mit gleichmolekularen Mengen der beiden Salze zurückbleiben, verglich; ausserdem löst Ammonazetat gleich dem Natriumazetat kein Edestin bei 20 °.

Löslichkeit des Edestins in Nitratlösungen.

Behandelt man 2 *g* lufttrockenes Edestin mit verschiedenen Mengen der molaren Lösungen der Nitrate zusammen mit genug Wasser, um ein Totalvolumen von 20 *cc* zu bekommen, so erhält man die erforderliche Menge, um alles in Lösung zu bringen, mit Ausnahme einer unbedeutenden Proteïnmenge. Das dies die geringste erforderliche Menge war, ging aus dem grösseren Rückstand an ungelöstem Edestin hervor, der zurückblieb, wenn man 1 *cc* weniger von der Nitratlösung verwendete. Der Edestingehalt, von dem man annahm, dass er gelöst sei, betrug ungefähr 1,7 *g*. Zum Abschluss dieses Kapitels fand man, dass 9 *cc* einer molaren Lösung von Kalium- oder Natriumnitraten notwendig waren, sowie 11 *cc* von Strontiumnitrat.

Was das Baryumnitrat betrifft, so wird durch eine gesättigte Lösung desselben bei 20 ° nur wenig Edestin aufgelöst, weshalb mit diesem Salze keine weiteren quantitativen Bestimmungen gemacht wurden.

Löslichkeit des Edestins in Lösungen von Metallsalzen.

Ausser den bereits beschriebenen Metallsalzen wurden auch noch folgende untersucht, von denen keines das Edestin löst, sondern es in eine geronnene Masse verwandelt; sie verhalten sich offenbar ebenso wie eine Mischung von Kochsalz und Salzsäure: Kupfer-, Kadmium-, Chrom-, Kobalt-, Eisen- und Blei-Nitrate; Quecksilber-, Kupfer-, Aluminium-, Zink- und Kadmium-Chloride; Zink- und Kupfer-Sulfate.

E i s e n c h l o r i d verhält sich verschieden, insofern als es Edestin schlank auflöst, welche Lösung dann, weder durch Verdünnung, noch

durch vielen Alkohol, noch durch einen Überschuss von Eisenchlorid gefällt wird. Durch ein wenig Chlornatrium wird aber das Proteïn aus dieser Lösung gefällt. Durch einen kleinen Überschuss von Salzsäure wird es nicht, durch einen etwas grösseren wird es doch gefällt; durch noch mehr wird der Niederschlag wieder aufgelöst und durch eine grössere Menge wird er wieder niedergeschlagen. Diese Lösung in Eisenchlorid verhält sich ganz ebenso wie eine Lösung in freier Säure.

Orientierende Versuche über die Reduktion von Kupferspiralen für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen.

Von

Karl Heydenreich.

(Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. bayr. techn. Hochschule zu München.)

Zur Reduktion von Kupferspiralen für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen sind die folgenden beiden Methoden gebräuchlich:

1. Die Reduktion im Wasserstoffstrome mit nachfolgender Behandlung mit Kohlendioxyd.

2. Die Reduktion mit Methylalkohol.

Da über den Wert der beiden Verfahren die Meinungen geteilt sind[1]), habe ich folgende Versuche unternommen, deren Beschreibung eine kurze Angabe über die Methode vorangehen möge.

Methode 1. Dieselbe besteht darin, dass man die Kupferspiralen[2]) im Wasserstoffstrome bei zirka 500—600 ⁰ in einem Verbrennungsrohr reduziert, dann sofort bei gesteigerter Temperatur (zirka 800 ⁰) etwa eine halbe Stunde Kohlendioxyd darüber leitet und sie schliesslich im Kohlensäurestrome erkalten lässt. Darauf werden sie in einem mit Ätzkali oder gebranntem Kalk und Schwefelsäure beschickten Exsikkator im Vakuum etwa 12 Stunden aufbewahrt[3]).

[1]) Limpricht, Annalen d. Chemie u. Pharm. **108**, 46; Lautemann, ebenda **109**. 301; Ritthausen, diese Zeitschrift **18**. 601; Thudichum u. Hake, Jahresbericht 1876, S. 966; Neumann, Wiener Monatshefte **18**, 42; vergl. diese Zeitschrift **82**, 98.

[2]) 6 *cm* lang aus Kupferdrahtnetz.

[3]) Siehe diese Zeitschrift **18**, 601 und die unten empfohlene Modifikation der Methode.

Dagegen erhalten wir [illegible] Resultate [illegible], wenn man [illegible] das Kupfer [illegible] Mengen Wasserstoff ab, wie der Fall ist, wenn [illegible] die Behandlung mit Kohlenoxyd [illegible]. Folgende Zahlen [illegible] zum Beweise dienen:

10 mal gebrauchte Spiralen, die in der beschriebenen Weise reduziert worden, gaben beim Oxydieren im Sauerstoffstrome an Wasser ab:

1. 0,0014 *g*. 2. 0,0025 *g*. 3. 0,0023 *g*. 4. [illegible] *g*.

In keinem Falle wurden jedoch die Spiralen nach dem Erkalten im Kohlensäurestrome aus dem Rohre entfernt, damit sie aus der Luft kein Wasser aufnehmen konnten, denn die hygroskopischen Eigenschaften der porösen Kupferoberfläche sind bedeutend. Es sind nämlich 1. und 4. die Resultate einer Oxydation, die unmittelbar oder höchstens 2 Stunden auf die Reduktion folgte, während bei 2. und 3. eine Nacht dazwischen lag, in der das Verbrennungsrohr einerseits mit einem nach aussen durch Gummi verschlossenen Chlorkalziumrohr in dicht schliessendem Gummistopfen, andererseits mit einem gut schliessenden Glashahn in dichtem Gummistopfen verschlossen war [2].

Zur näheren Prüfung der hygroskopischen Eigenschaften der Kupferspiralen habe ich folgende Versuche ausgeführt, deren Resultate die Frage jedoch nicht endgiltig entscheiden, vielmehr nur eine Anregung zum genaueren Studium der komplizierten Einflüsse der Oberflächenstruktur und der relativen Luftfeuchtigkeit und anderes mehr bilden sollen, da mir selbst dazu die Zeit fehlt.

a) 8 Spiralen wurden in der angegebenen Weise behandelt, möglichst rasch in den Exsikkator hineingebracht und dann in etwa 2 Minuten nach 12-stündigem Lagern im Vakuum in ein heiss vorgetrocknetes Verbrennungsrohr eingeführt. Bei der Oxydation gaben sie an Wasser ab: 0,0082 *g*. Es herrschte warmes Regenwetter, so dass die relative Luftfeuchtigkeit bedeutend war. Nach den obigen Versuchen 1. bis 4. sind wenigstens 0,0054 *g* auf Rechnung der Luftfeuchtigkeit zu schreiben. Die Spiralen waren wenig gebraucht.

[1]) Vergl. Lietzenmayer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 306; diese Zeitschrift **18**, 485, und Stillingfleet Johnson, diese Zeitschrift **33**, 84 und Journal of the chemical society 1876, I, S. 178.

[2]) Wegen der Wasserabgabe aus dem Gummistopfen vergl Dennstedt, diese Zeitschrift **41**, 528.

b) 10 Spiralen, die schon länger gebraucht waren, gaben bei relativ trockener Luft (klares Frostwetter) und raschem Überführen ins Rohr (1 Minute) bei der unter a) beschriebenen Behandlung an Wasser ab: 0,0052 *g*;

c) wie b), nur dauerte das Überführen kaum 40 Sekunden. Abgabe an Wasser: 0,0042 *g*;

d) dieselben 10 Spiralen gaben [unter den Verhältnissen bei b)] nach 2-stündigem Liegen an der Luft an Wasser ab: 0,0060 *g*;

e) ebenso, nur herrschte halbklares Tauwetter (+ 6 bis + 10° Aussentemperatur) und die Spiralen blieben 1 Stunde der Luft ausgesetzt. Wasserabgabe: 0,0040 *g*;

f) am gleichen Tage gaben 10 kaum gebrauchte Spiralen nach gleicher Behandlung an Wasser ab: 0,0088 *g*.

Thudichum und Hake[1]) geben an, dass frischer Kupferdraht mehr Wasserstoff auf seiner Oberfläche festhalte als oft reduzierter und oxydierter. Auch für Wasserdampf scheint sich diese Angabe zu bestätigen: vergleiche die Versuchsresultate b) bis f). Offenbar wird ferner die Kupferoberfläche sehr schnell mit Wasserdampf gesättigt, da die Zunahme an Wasser, wie obige Versuche zeigen, der Einwirkungszeit der Luftfeuchtigkeit nicht im entferntesten entspricht.

Um nun auch die Frage zu erledigen, ob bei der Methode 1 nennenswerte Mengen Kohlendioxyd zurückgehalten werden[2]), habe ich die danach behandelten Spiralen im Rohre selbst in 5-fachem Wechsel der Einwirkung eines starken Vakuums (entsprechend einer Quecksilbersäule von 10 *mm*) und der Einwirkung trockener, kohlensäurefreier Luft in der Kälte ausgesetzt. Es war nämlich nicht möglich, die Spiralen ohne Sprengung aus der Röhre zu entfernen, und ich kam auch so schneller zum Ziele. Beim Glühen im Luftstrome bewirkten die 10 Spiralen eine Zunahme des Kaliapparates von:

α) 0,0011 *g*, *β*) 0,0014 *g*.

Zwei weitere Bestimmungen, die mit den Wasserbestimmungen b) und c) (vergleiche oben) gleichzeitig ausgeführt wurden, gaben folgendes bemerkenswerte Resultat:

γ) Zunahme des Kaliapparates: 0,0023 *g*.
Behandlung genau nach Methode 1.

---

1) Vergl. Thudichum u. Hake, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1876, S. 950.

2) Neumann, Wiener Monatshefte **13**. 42; diese Zeitschrift **32**, 98.

δ) Zunahme des Kaliapparates: 0,0006 *g*.
Behandlung wie γ), nur liess ich beim Lagern der Spiralen im Exsikkator Evakuierung mit Lufteintritt mehrmals abwechseln.

Es ist also offenbar die unter α) und β) angewandte Methode vorteilhafter, als das einfache Aufbewahren der Spiralen im Vakuum[1]. Sichtlich lässt sich aber bei δ) die noch hinzukommende Wirkung des Absorptionsmittels erkennen.

Methode 2. Die Reduktion von oxydierten glühenden Kupferspiralen mit Methylalkohol mit nachfolgender Behandlung im Vakuum hat für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in stickstoffhaltigen Substanzen den Nachteil, dass unkontrollierbare Mengen kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Stoffe[2]) in den Spiralen zurückbleiben können, so dass nun auch die Bestimmung des Kohlenstoffs unsicher wird, was um so mehr ins Gewicht fällt, als der etwaige Fehler mit $^{12}/_{44}$ multipliziert wird, während $H_2 : H_2O = 1 : 9$ ist. Der einzige Vorteil des Verfahrens ist seine Einfachheit und Schnelligkeit.

Ich reduzierte in üblicher Weise 10 Spiralen mit Methylalkohol (Kahlbaum, Berlin I. Qual.), legte sie in den Exsikkator und liess sie 4 Stunden im Vakuum, das ich nach dem Einlassen von Luft mehrmals erneuerte. Darauf brachte ich die Spiralen in ein Verbrennungsrohr, liess 5 Minuten lang in der Kälte Luft hindurchstreichen (getrocknete und kohlensäurefreie) und oxydierte sie dann unter Vorschaltung des bei Verbrennungen üblichen Absorptionssystems im Sauerstoffstrome. Der Kaliapparat nahm bei zwei solchen Versuchen zu um:

I. 0,0024 *g*, II. 0,0034 *g*.

Wasser sammelte sich in der Kugel des Chlorkalziumrohres in beträchtlicher Menge (etwa 10 *mg*). Um die Wasserbildung zu vermeiden, müsste man auch hier die Spiralen zum Beispiel im Kohlensäurestrome glühen, wodurch die Vorteile der Methylalkoholmethode, ihre Einfachheit und Schnelligkeit, wegen der notwendigen Apparatur illusorisch würden. Dahingehende Vorschriften geben die einschlägigen Bücher[3]).

---

[1]) Ich stelle mir die Wirkung der einströmenden Luft so vor, dass die Luft sich mit dem durch Adhäsion festgehaltenen Kohlendioxyd mischt. Es wird dann bei neuem Evakuieren das Gemisch von viel Luft und wenig Kohlendioxyd entfernt, so dass eine immer stärkere Verdünnung des Kohlendioxyds eintritt. Vergl. die Theorie des Auswaschens von Niederschlägen.

[2]) Diese Zeitschrift **82**, 99; Neumann, Wiener Monatshefte **18**, 42 ff.

[3]) z. B. Gattermann, D. Pr. der org. Chemie VII. Aufl., S. 99; Miller u. Kiliani, Kurzes Lehrb. d. analyt. Chemie, V. Aufl., S. 560.

Folgender die Einwirkung des Methylalkohols weit treibender Versuch zeigt die Minderwertigkeit der Methode 2 für Kohlenstoffbestimmungen recht deutlich. Auf 10 Spiralen liess ich 53 *g* Methylalkohol (Qual. wie oben) bei mittlerer Rotglut (zirka 650 ^{0}) in Dampfform einwirken, indem ich durch einen Fraktionierkolben auf dem Wasserbade, in welchen ich den Methylalkohol durch einen Tropftrichter langsam einfliessen liess, einen trockenen Kohlensäurestrom leitete. Nach der gewöhnlichen Behandlung im Exsikkator ergaben sie bei der Oxydation im Sauerstoffstrome unter Vorschaltung des bekannten Absorptionssystems eine Zunahme des Kaliapparates von 0,0972 *g*. Nach der Reduktion konnte ich auf den Spiralen sogar deutlich schwarze Flocken erkennen, die zum Teil beim Überführen in den Exsikkator abfielen.

Daraus geht wohl klar hervor, dass selbst aus reinem Methylalkohol Kohlenstoff in der Hitze abgeschieden werden kann, und es ist daher diese Methode für den Fall der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nicht zu empfehlen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung.

(Nachtrag.)

Von

W. Kelhofer.

Vorst. d. chem. Abth. d. Versuchsanstalt für Obst-. Wein- u. Gartenbau, Wädenswil.

In Band 45 dieser Zeitschrift, Seite 88 ff. wurde unter obigem Titel eine Tabelle zur Ermittelung des Invertzuckers aus dem gewogenen Kupferoxydul publiziert, der die Tabelle von E. Wein zu Grunde lag, wie sie zum Beispiel in K. Windisch: »Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines« angegeben ist. Dabei wurde unterlassen zu bemerken, dass die unteren Zahlen (von 10—101 *mg* Cu_2O) nicht nach den von Windisch angegebenen (auch in der »Amtlichen Anweisung« aufgeführten) Werten berechnet sind, sondern durch Extrapolation auf Grund der zwischen 90 und 100 *mg* Kupfer liegenden Zahlen erhalten wurden. Von Wein sind nämlich die Werte für

Invertzucker bekanntlich nur bis 90 *mg* Cu aus den von E. Meissl ermittelten Reduktionsfaktoren [1]) berechnet worden, während die in oben erwähnten Tabellen angegebenen Zahlen abwärts der Dextrosetabelle von Allihn entnommen sind.[2]) Da bei der Dextrosebestimmung andere Bedingungen eingehalten werden [3]) und bei Kupferüberschuss im Allgemeinen das Reduktionsvermögen zunimmt, war anzunehmen, dass die von uns aufgeführten Zahlen der Wirklichkeit besser entsprechen als die anderen. Immerhin schien eine experimentelle Nachprüfung erwünscht, wobei die gefundenen Werte so weit mit den berechneten übereinstimmten, dass dieselben der Berechnung des Invertzuckers unbedenklich zu Grunde gelegt werden können.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Je 100 *cc* einer genau 0,95-prozentigen Lösung von reinstem Rohrzucker (Merck) wurden mit 30 *cc* $^{n}/_{10}$-Salzsäure $^{1}/_{2}$ Stunde auf kochendem Wasserbad erhitzt [4]), rasch abgekühlt, genau neutralisiert und auf 1 Liter aufgefüllt. Von dieser Invertzuckerlösung (1 $^{0}/_{00}$) wurden je 5, 10, 15 . . . 50 *cc* (entsprechend 5 bis 50 *mg* Invertzucker) mit der entsprechenden Menge Wasser auf 50 *cc* gebracht und nach Zusatz von 50 *cc* frischer Fehlingscher Lösung (die für sich zum Kochen erhitzt keine Ausscheidung gab) 2 Minuten lang gekocht. Als Gewicht der Asbeströhren wurde das Mittel der Wägung vor und nach dem Versuch, respektive der Reinigung der Röhren, zu Grunde gelegt.

Es wurden 4 Versuchsreihen angestellt und die Inversion jeweils gesondert durchgeführt. In folgender Tabelle sind die Einzelwerte der gewogenen Kupferoxydulmengen und die aus dem Mittel sich ergebenden Invertzuckermengen angegeben, wie man sie nach der Dextrose-Invertzucker-Tabelle einerseits und nach der neuen Tabelle andererseits erhält.

---

[1]) Siehe: E. Wein, Tabellen zur quant. Bestimmung d. Zuckerarten. Stuttgart. Verlag von Max Waag 1888, Seite VIII u. 13.

[2]) Ibid. Seite 2 u. Journal f. prakt. Chemie 1880.

[3]) Ibid. Seite XI u. 1.

[4]) J. König: Untersuchung landw. und gewerblich wichtiger Stoffe. II. Auflage, 1898, S. 214.

Verwendeter Invertzucker *mg*	*mg* Cu_2O gewogen				Mittel *mg* Cu_2O	= *mg* Cu	= *mg* Invertzucker nach:	
	1	2	3	4			Dextrose-tabelle	unserer Tabelle
5	10,7	10,1	10,8	11,5	10,8	9,6	5,9	5,0
10	21,0	22,1	21,5	22,1	21,7	19,2	10,6	9,9
15	32,3	33,0	32,4	33,3	32,8	29,1	15,6	15,0
20	43,4	42,9	44,1	44,4	43,7	38,8	20,3	20,1
25	54,5	54,6	52,7	54,2	54,0	48,0	24,9	24,9
30	64,2	65,8	65,1	65,0	65,0	57,7	29,7	30,0
35	78,2	75,2	74,7	74,9	75,8	67,3	34,5	34,9
40	86,1	85,3	86,9	86,1	86,1	76,5	39,1	39,8
45	97,8	98,5	95,8	95,5	96,9	86,0	43,9	44,8
50	108,3	105,8	107,6	106,9	107,2	95,2	49,6	49,6

NB. Für die unterste Zahlenreihe kommt schon die Invertzuckertabelle von Wein in Betracht.

Über das lösliche Eisensulfid.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

A. Konschegg und **H. Malfatti.**

Durch ein Referat in Heft 11 (1906) des chemischen Zentralblattes wurden wir auf eine Publikation von L. L. de Koninck aufmerksam, in welcher dieser Forscher merkwürdige grüne und braune Färbungen beschreibt, welche Eisensalze bei der Behandlung mit Schwefelkalium im Überschuss aufweisen.

Schon vor längerer Zeit haben wir dieselben Beobachtungen gemacht, sind aber zu einer etwas anderen Auffassung der Reaktion gelangt, indem wir uns überzeugten, dass es sich hier um eine wirkliche Löslichkeit der höher geschwefelten Sulfide des Eisens in Alkalien handelt, nicht um eine Lösung von kolloidalem Eisensulfid, wie de Koninck nach dem Referate im chemischen Zentralblatt anzunehmen scheint. Die Originalarbeit steht uns hier im Augenblicke nicht zur Verfügung.

Da der eine von uns durch äussere Verhältnisse zeitweise verhindert war, die Arbeiten weiterzuführen, mussten wir die genauere Durchführung der Arbeit besonders in bezug auf die etwas verwickelten

quantitativen Verhältnisse auf später verschieben. Die Veröffentlichung von de Koninck veranlasst uns aber, um uns das Recht der Mitarbeit an dem Thema zu sichern, an dieser Stelle unsere gewonnenen Erfahrungen als vorläufige Mitteilung zur Kenntnis zu bringen.

Wenn basische Eisenverbindungen, zum Beispiel das Hydroxyd oder jenes Gemenge von basischem Eisenazetat und -Phosphat, wie es bei der Abscheidung der Phosphorsäure aus Lösungen zum Zwecke der Kalkbestimmung [1]) erhalten wird, mit Ammonsulfid zerlegt werden sollen. so erhält man nicht ein schwarzes Eisensulfid sondern eine vollständige Lösung von tiefgrüner Farbe und sehr schwach alkalischer Reaktion.

Durch sehr grossen Überschuss von gelbem Schwefelammonium oder durch geringen Zusatz von Chlorammonium fällt aus dieser Lösung das Eisensulfid vollständig aus. Auch andere Neutralsalze zeigen solche fällende Wirkung aber nicht in so hohem Maſse wie die Ammoniumsalze.

Ganz dieselbe Löslichkeit zeigt auch das auf gewöhnliche Weise aus Eisenchlorid und Schwefelammonium erhaltene Eisensulfid, bekanntlich ein Gemenge von Eisensulfür und Schwefel. Wird nach dem Wegwaschen der Ammonsalze solches Sulfid mit Wasser und nicht zu viel Kali- .oder Natronlauge aufgeschlämmt, so löst es sich beim längeren Stehen oder sofort beim Erwärmen vollständig zu einer tiefgrünen Lösung. Das Eisensulfür selbst besitzt diese Löslichkeit nicht.

Als aus reinem Eisenvitriol unter Sauerstoffabschluss Sulfür erzeugt wurde, konnte durch Kalilauge keine Spur von Lösung erzielt werden, jedoch löste es sich leicht in Kalilauge, wenn vor dem Erhitzen etwas Schwefelblumen zugesetzt wurden, oder in Schwefelalkalilösungen, wenn diese nicht zu stark polysulfidhaltig sind, sonst kann durch dieselben sogar aus der alkalischen Lösung das Sulfid ausgefällt werden.

---

[1]) Bei der Bestimmung des Stickstoffs in phosphorhaltigen, organischen Substanzen (Kaseïn und Derivaten davon) ist es unter Umständen wünschenswert, neben dem Stickstoff auch den Phosphor in derselben Probe bestimmen zu können. Es stellte sich aber heraus, dass aus den Rückständen von der Destillation des Ammoniaks nach Kjeldahl die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode nicht leicht und nur unsicher abscheidbar ist. Durch die übliche Abscheidung der Phosphorsäure als Eisenphosphat, Zerlegung des Niederschlages mit Schwefelammon unter Zusatz von Chlorammonium und nachherige Fällung als phosphorsaure Ammonmagnesia liess sich aber der Phosphor in solchen Kaseïnderivaten leicht und mit sehr übereinstimmenden Resultaten bestimmen.

Kochen mit stärkerem Alkali ist zu vermeiden, indem dadurch die grünen Lösungen hell gefärbt und schliesslich unter Hydroxydabscheidung zersetzt werden. Hierbei kann man manchmal ein eigentümliches, sehr interessantes Zwischenstadium beobachten. Die Flüssigkeit wird hellgelb gefärbt ohne Hydroxydausscheidung und beim Abkühlen färbt sie sich wieder grün. Diese Erscheinung tritt besonders dann auf, wenn das Kochen bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel, sei es in Form von Polysulfid oder in Form von Schwefelblumen, durchgeführt wird. Aus der gelben Lösung fällt Alkohol merkwürdigerweise ein schwarzes, wasserlösliches Eisensulfid.

So gross nun die Löslichkeit des Eisensulfids in Alkalien ist, so gering ist sie dem Ammoniak gegenüber.

In Ammoniak löst sich der Sulfidniederschlag nicht, in Schwefelammonlösungen entsteht nur eine leicht grünliche Färbung der Flüssigkeit, die bei Gegenwart von etwas essigsaurem Ammon etwas leichter entsteht und stärker wird. Wenn also Schwefelammonium die früher erwähnten Niederschläge basischer Eisenverbindungen so leicht auflöst, so ist daran wohl das vom Eisenniederschlag festgehaltene Kali schuld.

Alle beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, dass Eisensulfide mit höherem Schwefelgehalt schwache Säuren darstellen, welche Kali- und Natronsalze, kaum aber Ammoniumsalze bilden. Auch die Darstellungen von Kalzium- und Baryumsalzen gelang nicht.

Die Versuche, aus den grünen wässrigen Lösungen den gelösten Bestandteil rein darzustellen und zur Analyse zu bringen, gestalteten sich wegen der leichten Zersetzlichkeit wie auch Oxydierbarkeit der in Frage stehenden Körper sehr schwierig und führten vorläufig auch nicht zu mitteilenswerten Resultaten, da unsere zahlreichen Analysenresultate zu grosse Abweichungen von einander zeigen und nicht gestatten, ein Bild von der Zusammensetzung des färbenden Körpers zu gewinnen.

Bei der Dialyse mit Wasser wird das Kalium der Verbindung zwar zurückgehalten, so dass das Eisensulfid in Lösung bleibt. Diese Lösung ist jedoch schwarz oder schwarzbraun gefärbt, und es braucht einen Zusatz von Kalilauge oder besser von Schwefelkalium, um eine grüne Lösung zu bekommen.

Ebenso liefert auch die Fällung der ursprünglichen grünen Eisensulfidlösung mit Neutralsalzen oder Alkohol Niederschläge, die den Körper nicht unzersetzt enthalten: manchmal sind dieselben nämlich in Wasser überhaupt nicht mehr löslich, manchmal lösen sie sich mit brauner oder

quantitativen Verhältnisse auf später verschieben. Die Veröffentlichung von de Koninck veranlasst uns aber, um uns das Recht der Mitarbeit an dem Thema zu sichern, an dieser Stelle unsere gewonnenen Erfahrungen als vorläufige Mitteilung zur Kenntnis zu bringen.

Wenn basische Eisenverbindungen, zum Beispiel das Hydroxyd oder jenes Gemenge von basischem Eisenazetat und -Phosphat, wie es bei der Abscheidung der Phosphorsäure aus Lösungen zum Zwecke der Kalkbestimmung [1]) erhalten wird, mit Ammonsulfid zerlegt werden sollen, so erhält man nicht ein schwarzes Eisensulfid sondern eine vollständige Lösung von tiefgrüner Farbe und sehr schwach alkalischer Reaktion.

Durch sehr grossen Überschuss von gelbem Schwefelammonium oder durch geringen Zusatz von Chlorammonium fällt aus dieser Lösung das Eisensulfid vollständig aus. Auch andere Neutralsalze zeigen solche fällende Wirkung aber nicht in so hohem Maſse wie die Ammoniumsalze.

Ganz dieselbe Löslichkeit zeigt auch das auf gewöhnliche Weise aus Eisenchlorid und Schwefelammonium erhaltene Eisensulfid, bekanntlich ein Gemenge von Eisensulfür und Schwefel. Wird nach dem Wegwaschen der Ammonsalze solches Sulfid mit Wasser und nicht zu viel Kali- oder Natronlauge aufgeschlämmt, so löst es sich beim längeren Stehen oder sofort beim Erwärmen vollständig zu einer tiefgrünen Lösung. Das Eisensulfür selbst besitzt diese Löslichkeit nicht.

Als aus reinem Eisenvitriol unter Sauerstoffabschluss Sulfür erzeugt wurde, konnte durch Kalilauge keine Spur von Lösung erzielt werden, jedoch löste es sich leicht in Kalilauge, wenn vor dem Erhitzen etwas Schwefelblumen zugesetzt wurden, oder in Schwefelalkalilösungen, wenn diese nicht zu stark polysulfidhaltig sind, sonst kann durch dieselben sogar aus der alkalischen Lösung das Sulfid ausgefällt werden.

[1]) Bei der Bestimmung des Stickstoffs in phosphorhaltigen, organischen Substanzen (Kaseïn und Derivaten davon) ist es unter Umständen wünschenswert, neben dem Stickstoff auch den Phosphor in derselben Probe bestimmen zu können. Es stellte sich aber heraus, dass aus den Rückständen von der Destillation des Ammoniaks nach Kjeldahl die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode nicht leicht und nur unsicher abscheidbar ist. Durch die übliche Abscheidung der Phosphorsäure als Eisenphosphat, Zerlegung des Niederschlages mit Schwefelammon unter Zusatz von Chlorammonium und nachherige Fällung als phosphorsaure Ammonmagnesia liess sich aber der Phosphor in solchen Kaseïnderivaten leicht und mit sehr übereinstimmenden Resultaten bestimmen.

Kochen mit stärkerem Alkali ist zu vermeiden, indem dadurch die grünen Lösungen hell gefärbt und schliesslich unter Hydroxydabscheidung zersetzt werden. Hierbei kann man manchmal ein eigentümliches, sehr interessantes Zwischenstadium beobachten. Die Flüssigkeit wird hellgelb gefärbt ohne Hydroxydausscheidung und beim Abkühlen färbt sie sich wieder grün. Diese Erscheinung tritt besonders dann auf, wenn das Kochen bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel, sei es in Form von Polysulfid oder in Form von Schwefelblumen, durchgeführt wird. Aus der gelben Lösung fällt Alkohol merkwürdigerweise ein schwarzes, wasserlösliches Eisensulfid.

So gross nun die Löslichkeit des Eisensulfids in Alkalien ist, so gering ist sie dem Ammoniak gegenüber.

In Ammoniak löst sich der Sulfidniederschlag nicht, in Schwefelammonlösungen entsteht nur eine leicht grünliche Färbung der Flüssigkeit, die bei Gegenwart von etwas essigsaurem Ammon etwas leichter entsteht und stärker wird. Wenn also Schwefelammonium die früher erwähnten Niederschläge basischer Eisenverbindungen so leicht auflöst, so ist daran wohl das vom Eisenniederschlag festgehaltene Kali schuld.

Alle beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, dass Eisensulfide mit höherem Schwefelgehalt schwache Säuren darstellen, welche Kali- und Natronsalze, kaum aber Ammoniumsalze bilden. Auch die Darstellungen von Kalzium- und Baryumsalzen gelang nicht.

Die Versuche, aus den grünen wässrigen Lösungen den gelösten Bestandteil rein darzustellen und zur Analyse zu bringen, gestalteten sich wegen der leichten Zersetzlichkeit wie auch Oxydierbarkeit der in Frage stehenden Körper sehr schwierig und führten vorläufig auch nicht zu mitteilenswerten Resultaten, da unsere zahlreichen Analysenresultate zu grosse Abweichungen von einander zeigen und nicht gestatten, ein Bild von der Zusammensetzung des färbenden Körpers zu gewinnen.

Bei der Dialyse mit Wasser wird das Kalium der Verbindung zwar zurückgehalten, so dass das Eisensulfid in Lösung bleibt. Diese Lösung ist jedoch schwarz oder schwarzbraun gefärbt, und es braucht einen Zusatz von Kalilauge oder besser von Schwefelkalium, um eine grüne Lösung zu bekommen.

Ebenso liefert auch die Fällung der ursprünglichen grünen Eisensulfidlösung mit Neutralsalzen oder Alkohol Niederschläge, die den Körper nicht unzersetzt enthalten: manchmal sind dieselben nämlich in Wasser überhaupt nicht mehr löslich, manchmal lösen sie sich mit brauner oder

Invertzucker bekanntlich nur bis 90 *mg* Cu aus den von E. Meissl ermittelten Reduktionsfaktoren [1]) berechnet worden, während die in oben erwähnten Tabellen angegebenen Zahlen abwärts der Dextrosetabelle von Allihn entnommen sind. [2]) Da bei der Dextrosebestimmung andere Bedingungen eingehalten werden [3]) und bei Kupferüberschuss im Allgemeinen das Reduktionsvermögen zunimmt, war anzunehmen, dass die von uns aufgeführten Zahlen der Wirklichkeit besser entsprechen als die anderen. Immerhin schien eine experimentelle Nachprüfung erwünscht, wobei die gefundenen Werte so weit mit den berechneten übereinstimmten, dass dieselben der Berechnung des Invertzuckers unbedenklich zu Grunde gelegt werden können.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Je 100 *cc* einer genau 0,95-prozentigen Lösung von reinstem Rohrzucker (Merck) wurden mit 30 *cc* $^{n}/_{10}$-Salzsäure $^{1}/_{2}$ Stunde auf kochendem Wasserbad erhitzt [4]), rasch abgekühlt, genau neutralisiert und auf 1 Liter aufgefüllt. Von dieser Invertzuckerlösung (1 $^{0}/_{00}$) wurden je 5, 10, 15 . . . 50 *cc* (entsprechend 5 bis 50 *mg* Invertzucker) mit der entsprechenden Menge Wasser auf 50 *cc* gebracht und nach Zusatz von 50 *cc* frischer Fehling-scher Lösung (die für sich zum Kochen erhitzt keine Ausscheidung gab) 2 Minuten lang gekocht. Als Gewicht der Asbeströhren wurde das Mittel der Wägung vor und nach dem Versuch, respektive der Reinigung der Röhren, zu Grunde gelegt.

Es wurden 4 Versuchsreihen angestellt und die Inversion jeweils gesondert durchgeführt. In folgender Tabelle sind die Einzelwerte der gewogenen Kupferoxydulmengen und die aus dem Mittel sich ergebenden Invertzuckermengen angegeben, wie man sie nach der Dextrose-Invertzucker-Tabelle einerseits und nach der neuen Tabelle andererseits erhält.

---

[1]) Siehe: E. Wein, Tabellen zur quant. Bestimmung d. Zuckerarten. Stuttgart. Verlag von Max Waag 1888, Seite VIII u. 13.

[2]) Ibid. Seite 2 u. Journal f. prakt. Chemie 1880.

[3]) Ibid. Seite XI u. 1.

[4]) J. König: Untersuchung landw. und gewerblich wichtiger Stoffe. II. Auflage, 1898, S. 214.

Verwendeter Invertzucker mg	mg Cu_2O gewogen 1	2	3	4	Mittel mg Cu_2O	= mg Cu	= mg Invertzucker nach: Dextrose-tabelle	unserer Tabelle
5	10,7	10,1	10,8	11,5	10,8	9,6	5,9	5,0
10	21,0	22,1	21,5	22,1	21,7	19,2	10,6	9,9
15	32,3	33,0	32,4	33,3	32,8	29,1	15,6	15,0
20	43,4	42,9	44,1	44,4	43,7	38,8	20,3	20,1
25	54,5	54,6	52,7	54,2	54,0	48,0	24,9	24,9
30	64,2	65,8	65,1	65,0	65,0	57,7	29,7	30,0
35	78,2	75,2	74,7	74,9	75,8	67,3	34,5	34,9
40	86,1	85,3	86,9	86,1	86,1	76,5	39,1	39,8
45	97,8	98,5	95,8	95,5	96,9	86,0	43,9	44,8
50	108,3	105,8	107,6	106,9	107,2	95,2	49,6	49,6

NB. Für die unterste Zahlenreihe kommt schon die Invertzuckertabelle von Wein in Betracht.

Über das lösliche Eisensulfid.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

A. Konschegg und **H. Malfatti.**

Durch ein Referat in Heft 11 (1906) des chemischen Zentralblattes wurden wir auf eine Publikation von L. L. de Koninck aufmerksam, in welcher dieser Forscher merkwürdige grüne und braune Färbungen beschreibt, welche Eisensalze bei der Behandlung mit Schwefelkalium im Überschuss aufweisen.

Schon vor längerer Zeit haben wir dieselben Beobachtungen gemacht, sind aber zu einer etwas anderen Auffassung der Reaktion gelangt, indem wir uns überzeugten, dass es sich hier um eine wirkliche Löslichkeit der höher geschwefelten Sulfide des Eisens in Alkalien handelt, nicht um eine Lösung von kolloidalem Eisensulfid, wie de Koninck nach dem Referate im chemischen Zentralblatt anzunehmen scheint. Die Originalarbeit steht uns hier im Augenblicke nicht zur Verfügung.

Da der eine von uns durch äussere Verhältnisse zeitweise verhindert war, die Arbeiten weiterzuführen, mussten wir die genauere Durchführung der Arbeit besonders in bezug auf die etwas verwickelten

quantitativen Verhältnisse auf später verschieben. Die Veröffentlichung von de Koninck veranlasst uns aber, um uns das Recht der Mitarbeit an dem Thema zu sichern, an dieser Stelle unsere gewonnenen Erfahrungen als vorläufige Mitteilung zur Kenntnis zu bringen.

Wenn basische Eisenverbindungen, zum Beispiel das Hydroxyd oder jenes Gemenge von basischem Eisenazetat und -Phosphat, wie es bei der Abscheidung der Phosphorsäure aus Lösungen zum Zwecke der Kalkbestimmung [1]) erhalten wird, mit Ammonsulfid zerlegt werden sollen, so erhält man nicht ein schwarzes Eisensulfid sondern eine vollständige Lösung von tiefgrüner Farbe und sehr schwach alkalischer Reaktion.

Durch sehr grossen Überschuss von gelbem Schwefelammonium oder durch geringen Zusatz von Chlorammonium fällt aus dieser Lösung das Eisensulfid vollständig aus. Auch andere Neutralsalze zeigen solche fällende Wirkung aber nicht in so hohem Maſse wie die Ammoniumsalze.

Ganz dieselbe Löslichkeit zeigt auch das auf gewöhnliche Weise aus Eisenchlorid und Schwefelammonium erhaltene Eisensulfid, bekanntlich ein Gemenge von Eisensulfür und Schwefel. Wird nach dem Wegwaschen der Ammonsalze solches Sulfid mit Wasser und nicht zu viel Kali- oder Natronlauge aufgeschlämmt, so löst es sich beim längeren Stehen oder sofort beim Erwärmen vollständig zu einer tiefgrünen Lösung. Das Eisensulfür selbst besitzt diese Löslichkeit nicht.

Als aus reinem Eisenvitriol unter Sauerstoffabschluss Sulfür erzeugt wurde, konnte durch Kalilauge keine Spur von Lösung erzielt werden, jedoch löste es sich leicht in Kalilauge, wenn vor dem Erhitzen etwas Schwefelblumen zugesetzt wurden, oder in Schwefelalkalilösungen, wenn diese nicht zu stark polysulfidhaltig sind, sonst kann durch dieselben sogar aus der alkalischen Lösung das Sulfid ausgefällt werden.

---

[1]) Bei der Bestimmung des Stickstoffs in phosphorhaltigen, organischen Substanzen (Kaseïn und Derivaten davon) ist es unter Umständen wünschenswert, neben dem Stickstoff auch den Phosphor in derselben Probe bestimmen zu können. Es stellte sich aber heraus, dass aus den Rückständen von der Destillation des Ammoniaks nach Kjeldahl die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode nicht leicht und nur unsicher abscheidbar ist. Durch die übliche Abscheidung der Phosphorsäure als Eisenphosphat, Zerlegung des Niederschlages mit Schwefelammon unter Zusatz von Chlorammonium und nachherige Fällung als phosphorsaure Ammonmagnesia liess sich aber der Phosphor in solchen Kaseïnderivaten leicht und mit sehr übereinstimmenden Resultaten bestimmen.

Kochen mit stärkerem Alkali ist zu vermeiden, indem dadurch die grünen Lösungen hell gefärbt und schliesslich unter Hydroxydabscheidung zersetzt werden. Hierbei kann man manchmal ein eigentümliches, sehr interessantes Zwischenstadium beobachten. Die Flüssigkeit wird hellgelb gefärbt ohne Hydroxydausscheidung und beim Abkühlen färbt sie sich wieder grün. Diese Erscheinung tritt besonders dann auf, wenn das Kochen bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel, sei es in Form von Polysulfid oder in Form von Schwefelblumen, durchgeführt wird. Aus der gelben Lösung fällt Alkohol merkwürdigerweise ein schwarzes, wasserlösliches Eisensulfid.

So gross nun die Löslichkeit des Eisensulfids in Alkalien ist, so gering ist sie dem Ammoniak gegenüber.

In Ammoniak löst sich der Sulfidniederschlag nicht, in Schwefelammonlösungen entsteht nur eine leicht grünliche Färbung der Flüssigkeit, die bei Gegenwart von etwas essigsaurem Ammon etwas leichter entsteht und stärker wird. Wenn also Schwefelammonium die früher erwähnten Niederschläge basischer Eisenverbindungen so leicht auflöst, so ist daran wohl das vom Eisenniederschlag festgehaltene Kali schuld.

Alle beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, dass Eisensulfide mit höherem Schwefelgehalt schwache Säuren darstellen, welche Kali- und Natronsalze, kaum aber Ammoniumsalze bilden. Auch die Darstellungen von Kalzium- und Baryumsalzen gelang nicht.

Die Versuche, aus den grünen wässrigen Lösungen den gelösten Bestandteil rein darzustellen und zur Analyse zu bringen, gestalteten sich wegen der leichten Zersetzlichkeit wie auch Oxydierbarkeit der in Frage stehenden Körper sehr schwierig und führten vorläufig auch nicht zu mitteilenswerten Resultaten, da unsere zahlreichen Analysenresultate zu grosse Abweichungen von einander zeigen und nicht gestatten, ein Bild von der Zusammensetzung des färbenden Körpers zu gewinnen.

Bei der Dialyse mit Wasser wird das Kalium der Verbindung zwar zurückgehalten, so dass das Eisensulfid in Lösung bleibt. Diese Lösung ist jedoch schwarz oder schwarzbraun gefärbt, und es braucht einen Zusatz von Kalilauge oder besser von Schwefelkalium, um eine grüne Lösung zu bekommen.

Ebenso liefert auch die Fällung der ursprünglichen grünen Eisensulfidlösung mit Neutralsalzen oder Alkohol Niederschläge, die den Körper nicht unzersetzt enthalten: manchmal sind dieselben nämlich in Wasser überhaupt nicht mehr löslich, manchmal lösen sie sich mit brauner oder

schwarzer und nur selten mit grüner Farbe im Wasser auf. Der Alkali-gehalt solcher mit grüner Farbe löslichen Niederschläge erreichte unter den beobachteten Fällen den Betrag von 14 % als niedrigsten der gefundenen Werte, während eine Reihe anderer Niederschläge, die durch Behandeln von Eisensulfid oder -Hydroxyd mit alkoholischem Kali oder Kaliumsulfid entstehen, annähernd der Formel FeS_2K entsprachen.

Dass das Alkali von dem Niederschlag in fester Bindung, nicht aber nur mechanisch zurückgehalten wird, scheint aus den Beobachtungen bei der Alkoholfällung hervorzugehen. Wird ein in gewöhnlicher Weise hergestelltes Eisensulfid ($FeS + S$) in einer bekannten Menge von titrierter Lauge aufgelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt und filtriert, so zeigt sich im Filtrate ein bei den verschiedenen Versuchen stark wechselnder Fehlbetrag an Lauge. Je mehr Eisensulfid im Verhältnis zum Kali gelöst wurde, desto grösser ist auch dieser Laugeverlust. Wird der auf dem Filter verbleibende Rückstand mit Alkohol gewaschen, so ist ein vollständiges Auswaschen unmöglich, weil der Alkohol stets kleine Mengen von Alkali, aber auch von Schwefel aus dem Niederschlage abspaltet.

Ob dabei nur eine allmähliche Zersetzung vorliegt, oder ob die Oxydation durch den Luftsauerstoff dabei eine Rolle spielt, haben wir bisher nicht untersucht. Immerhin ist die Menge von Alkali, die sich durch oftmaliges Auswaschen des schon ziemlich von Mutterlauge freien Niederschlages erhalten lässt, geringfügig im Verhältnis zu den im Niederschlage verbleibenden Alkalimengen. Bei der Fällung der grünen Lösungen mit Ammonsalzen wird aber im Gegensatz zu den Alkohol-Fällungen der fragliche Körper sehr rasch zersetzt, indem unter Bildung des betreffenden Alkalisalzes Ammoniak frei wird.

Aus allem dem müssen wir schliessen, dass das Alkali einen notwendigen Bestandteil des löslichen Eisensulfids darstellt; daraus müsste denn auch gefolgert werden, dass die besprochenen grünen Lösungen nicht kolloidales Eisensulfid, sondern einen Körper etwa von der Zusammensetzung eines »sulfoeisensauren« Alkalis enthalten.

Das Verhältnis unseres löslichen Eisensulfids zu den verschiedenen in der Literatur beschriebenen grünen Lösungen von Eisen-Schwefel-Verbindungen bedarf ebenfalls noch näherer Prüfung.

Während die von Fr. Factor[1]) beschriebene grüne Lösung, die er aus dem wasserlöslichen Zersetzungsprodukte seines Natriumeisen-

[1]) Pharmazeutische Post 38. No. 39

sulfids erhält, mit den vorbeschriebenen löslichen Eisensulfiden wohl sehr nahe verwandt sein dürfte, ist das Auftreten der Beschreibung nach ähnlicher löslicher Eisensulfide bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser auf Eisenspäne, wie Vauquelin[1]) beschreibt, jedenfalls anderer Natur, denn hier ist die Mitwirkung von Alkali ganz ausgeschlossen.

Wir hoffen später auch darüber Aufklärung geben zu können.

Bürettenanordnung.

Von

F. Pannertz, Städtischer Chemiker.

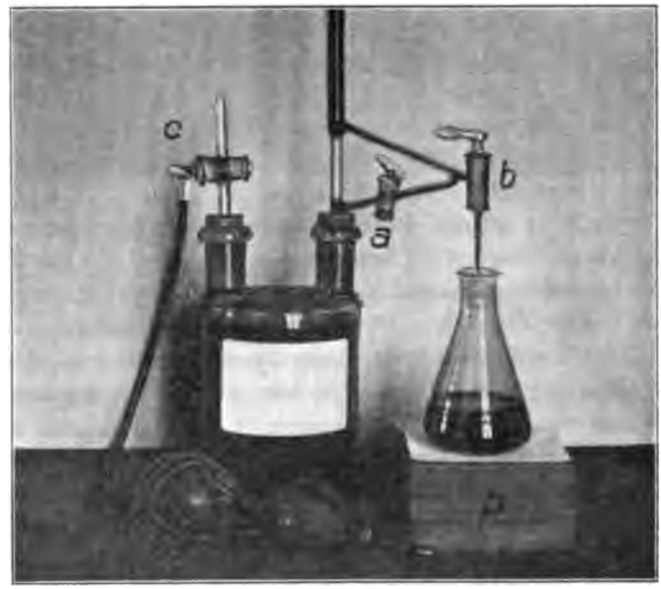
(Mit Abbildungen.)

Die abgebildeten Büretten stellen Umänderungen einer in der »Chemiker-Zeitung« 1904, S. 818 von Flemming beschriebenen Zweiweghahn-Bürette dar.

Die Bürette selbst und das Luftzuführungsrohr sind auf einer zweihalsigen Woulfe'schen Flasche getrennt angebracht, statt dass sie bei

Fig. 37.





1) Gilbert, Annalen d. Physik (Poggendorff's Annalen) **9**, 40—44 (1801).

der ursprünglichen Form durch einen gemeinsamen Korkstopfen an einhalsiger Flasche gehalten werden. Zum Füllen der Flasche mit Titrierflüssigkeit braucht jetzt nur der Stopfen mit dem Luftzuführungsrohre entfernt zu werden. Die Bürette selbst bleibt dauernd unberührt in ihrer Verbindung mit der Vorratsflasche. Dadurch ist sie einem Zerbrechen nicht ausgesetzt.

Dann ist in den unteren Verbindungsschenkel ein Glashahn a (Fig. 37, S. 751) zur Füllung, Entleerung und Einstellung der Bürette eingeschaltet, und zwar schräg von oben nach unten gerichtet, um eine fortwährend gute Dichtung und eine Verhinderung des Herausfallens zu erzielen. Dem äusseren Hahn b ist nur die Funktion als Auslaufhahn beim Titrieren gelassen worden. So ist eine sichere Abdichtung des Büretteninhaltes gegen den Flascheninhalt hergestellt, und Irrungen durch falsche Hahnstellung wie bei der ursprünglichen Konstruktion, bei der der Auslaufhahn nicht allein als solcher sondern auch als Verbindungshahn zwischen Bürette und Flasche dienen musste, sind vermieden.

Derartig komplizierte Glashähne mit schmalen Dichtungsflächen zwischen den verschiedenen Öffnungen leiden an dem Übelstande, dass sie schwer dicht zu halten sind.

Ferner ist die Teilung auf der Bürette so angebracht, dass die Hahnanordnung seitwärts steht, wenn die Teilung der Arbeitsstelle zugewendet ist. Bei der ursprünglichen Form der Bürette behinderte der vorragende Hahn das Ablesen in recht störender Weise. Das ist bei der neuen Konstruktion völlig vermieden.

c ist ein Dreiwegehahn, der jede Verbindung und Absperrung zwischen Gefäss, äusserer Luft und Gummigebläse ermöglicht. Durch diesen Glashahn ist völliger Abschluss des Flascheninhaltes von der äusseren Luft und damit Vermeidung etwaiger Verdunstung genügend gewährleistet. Eine Vereinfachung der ganzen Anordnung kann dadurch erzielt werden, dass an Stelle des Gummigebläses und des Dreiwegehahnes nur ein Glasrohr mit längerem Gummischlauch und Quetschhahn in der Stopfendurchbohrung angebracht, und dass die Druckerzeugung im Luftraume der Flasche behufs Füllung der Bürette durch Blasen mit dem Munde hervorgerufen wird. Vorzuziehen, schon aus sanitären Gründen, ist aber jedenfalls das Gummigebläse.

Um dieser Bürettenanordnung eine vielseitigere Anwendung zu geben und zumal ein Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten, die den

Gebrauch von gewöhnlichen Glashähnen ausschliessen, möglich zu machen, wurden, wie Figur 38 zeigt, an Stelle der Glashähne Gummischläuche mit Quetschhähnen eingeschaltet. Auch in dieser Form hat sich die Bürette seit länger als einem Jahre auf das Beste bewährt.

Fig. 38.



Zur Befestigung der Bürette im Tubus der Woulfe'schen Flasche haben völlig mit geschmolzenem Paraffin getränkte Korke den Anforderungen sowohl was Dichtung als auch Erhaltung anbelangt sehr gut entsprochen. Gummistopfen eignen sich weniger dazu, weil sie keine genügende Feststellung der Bürette ermöglichen. Ein Einschleifen des Verlängerungsrohres der Bürette in einen entsprechend engen Hals der Woulfe'schen Flasche wäre zwar das Einfachste und auch in manchen Fällen, in denen eine Anwendung von paraffinierten Korken Übelstände herbeiführen könnte, zweckmäfsig, würde aber die Zerbrechlichkeit der ganzen Büretten-Anordnung bedenklich erhöhen. Bei einem Verschlusse der Flasche mit paraffinierten Korken ist selbst bei längerem Stehenlassen eine Titer-Änderung durch Verdunstung nicht bemerkbar gewesen. Die Woulfe'schen Flaschen haben 1, beziehungsweise 2 Liter Inhalt

und reichen demnach ziemlich lange, ehe sie wieder gefüllt werden müssen. Die neue Bürettenanordnung hat noch den besonderen Vorzug, dass sie bei der Unabhängigkeit von weiteren Vorratsgefässen leicht transportabel ist, und dass sich etwaige, durch Verdunstung im oberen Teile der Flasche angesammelte Wassertropfen durch leichtes Umschütteln bald wieder mit der übrigen Flüssigkeit vereinigen lassen.

Die Büretten sind oben mit einem eingeschliffenen, hohlen Glasstöpsel verschlossen. Dieser Stöpsel hat eine seitliche Durchbohrung, die einem Loche in der Bürettenwandung entspricht, um den Luftraum der Bürette von der äusseren Luft abzuschliessen und ihn andererseits behufs Füllens und Entleerens der Bürette mit der Aussenluft in Verbindung bringen zu können. Einfacher kann der obere Verschluss der Bürette aber auch mit einem paraffinierten Korkstöpselchen bewerkstelligt werden.

Die Büretten in dieser Anordnung sind weiterhin versuchsweise mit selbsttätiger Nulleinstellung eingerichtet worden. Da aber fast eben so schnell und leicht die Einstellung durch Ablassen der Flüssigkeitssäule in der Bürette bis auf 0 oder eine andere Marke mittels des Verbindungshahnes a oder des Quetschhahnes an gleicher Stelle (bei den Büretten für alkalische Flüssigkeiten) geschehen kann, so erübrigt sich eine solche automatische Vorrichtung um so eher, als man sich doch auch bei dieser immer erst jedes Mal von der Richtigkeit ihres Funktionierens wird überzeugen müssen, wenn man sicher und gewissenhaft zu arbeiten gewohnt ist.

Die Titrierapparate werden in den vorstehend beschriebenen Formen und in zweckmäfsiger Herstellung von der Firma W. Müller, Hillenhagen Nachfolger, Crefeld geliefert.

Crefeld, im März 1906.

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein.

Von

Dr. H. Boetticher, Geisenheim.

Die Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein erfolgt bekanntlich in der Weise, dass man 50 *cc* des zu untersuchenden Weines einer längeren Wasserdampfdestillation unterwirft. Durch Erhitzen des Destillierkolbens mit einer Flamme engt man unter stetem Durchleiten von Wasserdampf den Wein auf 25 *cc* ein und trägt dann durch zweckmäfsiges Erhitzen und Regulierung des Dampfstromes dafür Sorge, dass sich die Menge der Flüssigkeit im Destillierkolben nicht mehr ändert. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 *cc* Flüssigkeit übergegangen sind. Die durch die Dämpfe mitgeführte Essigsäure wird im Destillat durch Titration mit $^{n}/_{10}$-Kalilauge bestimmt.

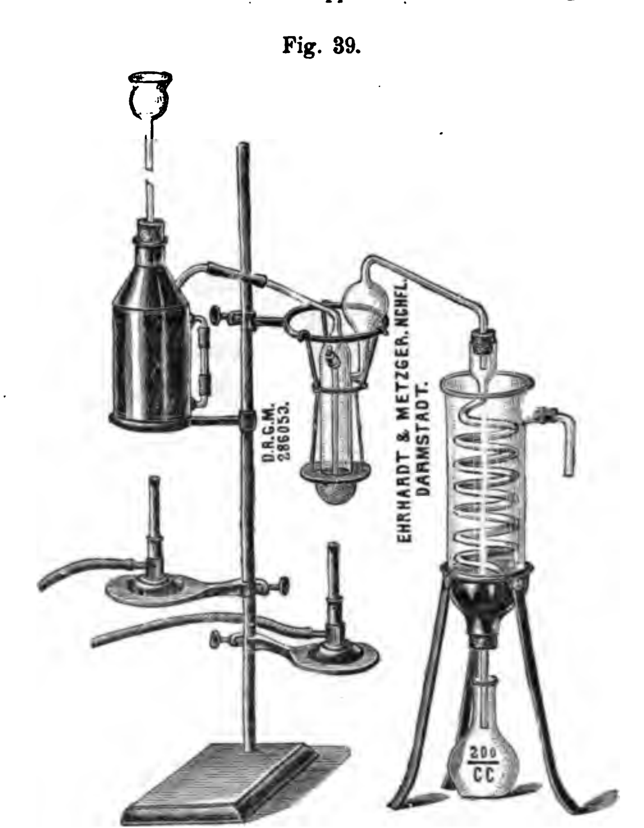
Der bisher gebräuchliche Apparat [1]), bestehend aus einem Kochkölbchen mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, durch den einerseits das Dampfrohr, andererseits das Destillationsrohr hindurchführen, leidet an mancherlei Übelständen. Das Zusammenstellen des Apparates ist, zumal wenn man denselben seltener benutzt, immer recht zeitraubend. Ferner nutzt sich der Gummistopfen bei der andauernd hohen Temperatur bald ab, wodurch eine Beeinflussung der Genauigkeit der Bestimmung zu befürchten ist. Endlich ist es kaum möglich, die vorgeschriebene Menge von 25 *cc* einzuhalten; auch bildet der Wein auf dem Boden des Kölbchens dann eine nur sehr dünne Schicht, so dass den Wasserdämpfen nur ein geringer Angriffspunkt geboten wird.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend habe ich einen neuen Apparat konstruiert, der die Mängel des alten nicht aufweist, und sich bei den bisherigen Bestimmungen trefflich bewährt hat. Dem Kochgefäss wurde, wie aus Figur 39, S. 756 ersichtlich ist, eine langgestreckte zylindrische Form gegeben. Dadurch wird der Dampf gezwungen, eine viel höhere Flüssigkeitsschicht zu passieren, und somit ein vollständigeres Übertreiben der Essigsäure auch bei rascher Destillation gewährleistet. Bei der Enge des Gefässes wird dabei der Wein durch den Dampfstrom so lebhaft durch einander gewirbelt, wie es mit dem alten Apparat nie möglich ist. Infolge dessen lässt sich die Dauer der Destillation natürlich wesentlich

---

[1]) Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896, S. 70.

Fig. 39.



abkürzen, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung darunter leidet. Das Einfüllen der 50 *cc* Wein erfolgt durch einen seitlich angebrachten Tubus mit eingeschliffenem Stopfen.

Da nur Glas mit den sauren Dämpfen in Berührung kommt. so ist eine weitere Fehlerquelle ausgeschlossen.

Das Zusammenstellen des ganzen Apparates ist ungeheuer einfach, da das Glasgefäss mit den zugehörigen Röhren vollkommen fertig zum Gebrauch ist, und bei der Art der Aufhängung auch jede Festklammerung vermieden wird. Man braucht nur das dem Apparat beigegebene Drahtgehänge an einen gewöhnlichen Stativring einzuhaken, den Glasapparat in das Gehänge einzuführen und einerseits mit dem Kühler, andererseits mit dem Dampfentwickler zu verbinden, alles Manipulationen, die in kürzester Zeit erledigt sind.

Das halbkugelförmige Drahtnetz, das im Falle des Durchbrennens leicht durch beigegebene Ersatzdrahtnetze erneuert werden kann, umschliesst gerade den Raum von 25 *cc*, im Innern des Zylinders gemessen, so dass eine weitere Marke überflüssig wird.

Zur Verhinderung zu starken Schäumens muss man vor der Bestimmung einige Tropfen gewöhnlichen Brenn- oder Olivenöles mit einer Quetschpipette auf den Wein träufeln. Eine Beeinträchtigung der Genauigkeit findet durch diesen Zusatz, wie eine grosse Zahl Vergleichs- und blinde Bestimmungen mit Wasser und Öl ergaben, nicht im Geringsten statt.

Nur bei Beginn der Destillation, so lange der Alkohol übergeht, muss man vorsichtig heizen, besonders unter dem Apparat, um ein Überwallen zu vermeiden; aber schon nach 2—3 Minuten kann man kräftig erhitzen und einen sehr starken Dampfstrom durch die Flüssigkeit schicken. Der Inhalt des Apparates steigt dabei höchstens bis zum Ansatz der Birne, und in 25—30 Minuten sind die vorschriftsmäſsigen 200 *cc* überdestilliert, während es mit dem alten Apparat mindestens 50 Minuten dauert. Das Niveau kann man leicht kontrollieren, indem man beide Flammen unter dem Dampfkessel und Apparat einen Moment entfernt. Der Dampfkessel muss dann natürlich, wie das wohl allgemein üblich ist, ein Sicherheitsrohr tragen, um ein Zurücksteigen zu verhüten. Bei einiger Übung kann man aber auch während des Destillierens das Niveau mit genügender Genauigkeit abschätzen.

Abgesehen von der Zeit- und Gasersparnis wird durch die wesentliche Abkürzung der Destillationsdauer auch eine Fehlerquelle vermieden, auf die Windisch[1]) hingewiesen hat. Es findet nämlich während der Destillation stets eine mehr oder weniger starke Zersetzung der Extraktbestandteile statt, besonders bei zu weitem Eindampfen, wobei Kohlensäure und Ameisensäure entstehen. Dadurch wird nicht nur der Säuregehalt des Destillates erhöht, sondern auch die Endreaktion beim Titrieren mit Phenolphtaleïn unscharf. Auch diese Ungenauigkeit in der Bestimmung wird durch die wesentliche Abkürzung der Versuchsdauer nach Möglichkeit beseitigt. Ausser den 200 *cc* nach dem Vorschlage von Windisch[2]) noch weiter überdestillierte 100 *cc* enthielten stets, besonders bei Untersuchungen von stark stichigen Weinen, nur

[1]) Zeitschrift f. d. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 70.
[2]) loc. citat.

2. Bestimmung der Feinheit.

Dieselbe geschieht in Ermangelung besserer Hilfsmittel[1]) nach der Methode von Chancel unter Innehaltung folgender Bedingungen:

1. Es ist nur reiner, wasserfreier (über Natrium destillierter) Äther zu verwenden.

2. Die Apparate müssen dieselben, und zwar zweckmäfsig die von Portele vorgeschlagenen Dimensionen aufweisen: Inhalt bis zur Marke 100 bei 17,5° Celsius = 25 *cc*, Länge der Röhre bis zur Marke 100 = 175 *mm*, Länge der Röhre von Teilstrich 10—100 = 154 *mm*, innerer Durchmesser der Röhre 12,68 *mm*.

3. Die Bestimmung ist bei 17,5° C. auszuführen.[2])

Ausführung der Chancel'schen Methode.

5 *g* einer grösseren, durch ein 2 *mm* Drahtsieb abgesiebten Schwefelprobe werden mittels eines vom Hals befreiten Trichterchens, sowie unter Zuhilfenahme eines Glasstabes und eines Haarpinsels in die Sulfurimeterröhre eingefüllt, der an Trichter, Glasstab und Pinsel haftende Schwefel mit Äther nachgespült, nach Austritt der Luft aus dem Apparat bis gut zum Teilstrich 100 mit Äther aufgefüllt, das Sulfurimeter mit dem Glasstöpsel verschlossen und kurze Zeit in Wasser von 17.5° C. gestellt.

Nachher wird der Inhalt der zweckmäfsig mit einem wollenen Lappen umwickelten Röhre durch in der Längsrichtung der letzteren ausgeführte kräftige, lange Stösse während einer Minute tüchtig gemischt, das Sulfurimeter rasch senkrecht in ein Stativ gespannt und unter Vermeidung jeder weiteren Erschütterung der Stand der zur Ruhe gekommenen Schwefelschicht abgelesen. Diese Operation wiederholt man 10-mal und nimmt das Mittel aller Ablesungen als Resultat der Feinheitsbestimmung nach Chancel an.

II. Beurteilung.

1. Schwefel mit mehr als 2 ‰ mineralischen Beimengungen sind als unrein zu bezeichnen.

---

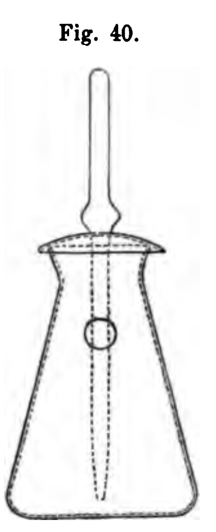
1) Siehe W. Kelhofer: Konventionelle Methode der Feinheitsbestimmung des Schwefels. Protokoll über die Sitzung der agrikultur-chemischen Sektion des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker vom 24. September 1904 in Thun. Sanitarisch-demographisches Wochenbulletin der Schweiz 1904, No. 47, S. 744.

2) Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchsstationen im deutschen Reiche zu Kassel, 20. Sept. 1903. Landwirtsch. Versuchsstationen **60**, 256; vergl. auch H. Fresenius und P. Beck, diese Zeitschrift **42**, 21 ff.

Verdampfen viel schneller und zugleich mit voller Sicherheit durchführen zu können, benutze ich dazu Verdampfungskolben eigener Konstruktion von der nachstehenden Form (Figur 40).

Wie man sieht, besteht der Apparat aus einem 300—400 *cc* enthaltenden Philipps'becher mit Ausguss, welcher etwa 3 *cm* unter dem Rande zwei sich gegenüber liegende Löcher hat, deren Verbindungslinie den durch den Ausguss gehenden Durchmesser halbiert, ihre Ränder sind nach innen gebogen. Diese zwei Bohrungen erleichtern das Verdampfen der Lösungsflüssigkeit sehr, während die nach innen gebogenen Ränder das Herausfallen von Substanz im Falle des Verspritzens sehr verhindern. Der Becher wird mit einem in der Mitte durchlöcherten Uhrglas bedeckt, durch welches ein Glasstab geht, welcher in eine dünne abgerundete Spitze endet und mit einer Verdickung an der richtigen Stelle versehen ist, so dass diese Spitze etwa 1 *cm* über dem Boden des Kolbens schwebt. Das Uhrglas wird mit seiner konkaven Seite aufgelegt, wodurch die sich kondensierende Flüssigkeit sich nicht direkt auf dem Uhrglase sammelt, sondern um den Glasstab herum und durch denselben teilweise wieder der Lösungsflüssigkeit zugeführt wird und teilweise verdampft.

Fig. 40.



Dieser Apparat kann direkt auf dem Sandbad oder der Asbestplatte, am zweckmäfsigsten in einem Asbestluftbad nach Dr. Junghohn, auf einer Schicht von Asbestfasern stehend erhitzt werden; man erhitzt anfangs mit kleiner Flamme bis zum ruhigen Sieden, wenn die Lösung sehr dickflüssig wird, so muss man noch ruhiger erhitzen und durch leichtes Umdrehen des Bechers die Austrocknung der ganzen Masse beschleunigen. Mehrere gleichzeitige, nach allerlei Richtungen angestellte Versuche mit den verschiedenen im Gebrauch befindlichen und meinem Apparat, sowie viele im hiesigen Staatslaboratorium durch den Direktor, Herrn Dr. Zalakosta, mit demselben gemachte chemische Analysen überzeugten mich, dass dieser Apparat alle andern für das Verdampfen zur Trockne bei weitem übertrifft. Die Zeit, welche man zur Lösung und zweimaligen Verdampfung zur Trockne braucht, schwankt, je nach Quantität und Substanz, zwischen 20—40 Minuten. Bei allen meinen

Versuchen beobachtete ich auch niemals einen Verlust durch das rasche Verdampfen, selbst bei Körpern, welche etwas flüchtig sind, wie zum Beispiel bei der Lösung von Hämatit in Salzsäure, wobei sich das etwas flüchtige Eisenchlorid bildet. Der Apparat wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin angefertigt.

Athen. Chemisches Laboratorium der Universität.

Untersuchung und Beurteilung von kupfer- und schwefelhaltigen Mitteln zur Bekämpfung der Rebenkrankheiten.

Beschlüsse der

agrik.-chem. Sektion des Schweizer Vereins analytischer Chemiker

in der Versammlung vom 23. Sept. 1905 in Chur.

Die ausgedehnte Anwendung von Kupfer- und Schwefelpräparaten zur Bekämpfung von Krankheiten der Kulturgewächse, insbesondere der Weinreben, bedarf einer Kontrolle, ähnlich wie sie bereits für Dünger und Futtermittel existiert. Es müssen deshalb Normen aufgestellt werden, nach welchen bei der Untersuchung und Beurteilung derartiger Mittel zu verfahren ist.

A. Einheitliche Produkte.

a) Kupfervitriol.

I. Untersuchung.

Dieselbe beschränkt sich für gewöhnlich auf die

Bestimmung des Kupfers:

10 *g* der pulverisierten Substanz werden in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure gelöst, auf 500 *cc* verdünnt und in 50 *cc* der nötigenfalls filtrierten Lösung (entsprechend 1 *g* Substanz) das Kupfer entweder als Sulfür oder (elektrolytisch) als metallisches Kupfer bestimmt. In letzterem Falle ist es vorteilhaft, in salpetersaurer Lösung zu arbeiten.

II. Beurteilung.

Ein Handelskupfervitriol soll mindestens 98 % reines, kristallisiertes Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) enthalten.

b) Essigsaures Kupfer (Verdet).

Man hat zwischen dem neutralen essigsauren Kupfer (verdet neutre) und den basischen Salzen (verdets basiques) zu unterscheiden.

I. Untersuchung.

In beiderlei Präparaten ist die Bestimmung des Kupfers und die Bestimmung der Essigsäure erforderlich.

1. Bestimmung des Kupfers.

Sie geschieht in gleicher Weise wie beim Kupfervitriol.

2. Bestimmung der Essigsäure.

Sie erfolgt wie bei Wein nach der Methode von Landmann[1]) in der Weise, dass man 1 *g* Substanz in einem Kolben von 300 *cc* Inhalt mit 25 *cc* Wasser und 10 *cc* sirupdicker Phosphorsäure versetzt und über kleiner Flamme unter Einleiten von Wasserdampf so lange destilliert, bis keine Essigsäure mehr übergeht. Nach Versuchen von Jeanprêtre genügt es, 200 *cc* abzudestillieren, unter der Voraussetzung, dass die am Übergangsrohr angebrachte Kugel nicht mehr als 30 *cc* fasst.

II. Beurteilung.

Verdet neutre soll mindestens 31 % Kupfer (Cu), entsprechend 98 % neutralem Kupferazetat [$Cu(C_2H_3O)_2 + H_2O$] enthalten und in Wasser vollständig löslich sein.

Die in ihrer Zusammensetzung variablen verdets basiques sollen den garantierten Gehalt an Kupfer aufweisen und ausser basisch essigsaurem Kupfer keine andern Kupfersalze enthalten. Sie müssen ausserdem fein gemahlen sein und eine günstig beschaffene Spritzflüssigkeit liefern.

c) Schwefel.

Der in den Handel gelangende Schwefel ist entweder sublimierter Schwefel (Schwefelblumen, Schwefelblüten) oder gemahlener (inklusive geblasener) Schwefel.

I. Untersuchung.

Sie hat sich auf die Feststellung der Reinheit und der Feinheit zu erstrecken.

1. Bestimmung der Reinheit.

5 *g* Schwefel werden in einer Platinschale bei mäfsiger Temperatur bis zum konstanten Gewicht geglüht und der Glührückstand (Mineralstoffe) gewogen.[2])

---

[1]) Diese Zeitschrift 22, 516.

[2]) Da der Schwefel mit organischen Stoffen in der Regel nicht verfälscht wird, sind die nichtflüchtigen Bestandteile gleichbedeutend mit den Verunreinigungen desselben.

2. Bestimmung der Feinheit.

Dieselbe geschieht in Ermangelung besserer Hilfsmittel[1]) nach der Methode von Chancel unter Innehaltung folgender Bedingungen:

1. Es ist nur reiner, wasserfreier (über Natrium destillierter) Äther zu verwenden.

2. Die Apparate müssen dieselben, und zwar zweckmäfsig die von Portele vorgeschlagenen Dimensionen aufweisen: Inhalt bis zur Marke 100 bei 17,5° Celsius = 25 *cc*, Länge der Röhre bis zur Marke 100 = 175 *mm*, Länge der Röhre von Teilstrich 10—100 = 154 *mm*, innerer Durchmesser der Röhre 12,68 *mm*.

3. Die Bestimmung ist bei 17,5° C. auszuführen.[2])

Ausführung der Chancel'schen Methode.

5 *g* einer grösseren, durch ein 2 *mm* Drahtsieb abgesiebten Schwefelprobe werden mittels eines vom Hals befreiten Trichterchens, sowie unter Zuhilfenahme eines Glasstabes und eines Haarpinsels in die Sulfurimeterröhre eingefüllt, der an Trichter, Glasstab und Pinsel haftende Schwefel mit Äther nachgespült, nach Austritt der Luft aus dem Apparat bis gut zum Teilstrich 100 mit Äther aufgefüllt, das Sulfurimeter mit dem Glasstöpsel verschlossen und kurze Zeit in Wasser von 17.5° C. gestellt.

Nachher wird der Inhalt der zweckmäfsig mit einem wollenen Lappen umwickelten Röhre durch in der Längsrichtung der letzteren ausgeführte kräftige, lange Stösse während einer Minute tüchtig gemischt, das Sulfurimeter rasch senkrecht in ein Stativ gespannt und unter Vermeidung jeder weiteren Erschütterung der Stand der zur Ruhe gekommenen Schwefelschicht abgelesen. Diese Operation wiederholt man 10-mal und nimmt das Mittel aller Ablesungen als Resultat der Feinheitsbestimmung nach Chancel an.

II. Beurteilung.

1. Schwefel mit mehr als 2 °/₀₀ mineralischen Beimengungen sind als unrein zu bezeichnen.

---

[1]) Siehe W. Kelhofer: Konventionelle Methode der Feinheitsbestimmung des Schwefels. Protokoll über die Sitzung der agrikultur-chemischen Sektion des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker vom 24. September 1904 in Thun. Sanitarisch-demographisches Wochenbulletin der Schweiz 1904, No. 47, S. 744.

[2]) Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchsstationen im deutschen Reiche zu Kassel, 20. Sept. 1903. Landwirtsch. Versuchsstationen **60**, 256; vergl. auch H. Fresenius und P. Beck, diese Zeitschrift **42**, 21 ff.

2. Bei sublimiertem Schwefel ist eine Feinheit von 40, bei gemahlenem eine solche von 60 und bei geblasenem eine von 70° Chancel zu verlangen.

3. Unter dem Mikroskop erscheinen die einzelnen Teilchen des gemahlenen (inklusive geblasenen) Schwefels splitterig, eckig und scharfkantig, die des sublimierten dagegen abgerundet glatt und oft reihenweise an einander geschmolzen. Im polarisierten Licht sind die ersteren durchscheinend, die letzteren undurchsichtig. Der reine gemahlene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich, der sublimierte nur zum Teil. Es stützt sich hierauf folgende von Dusserre vorgeschlagene Methode zur approximativen Bestimmung des Gehaltes an den beiden Schwefelsorten in Gemischen:

5 *g* Schwefel werden in das Chancel'sche Sulfurimeter gebracht und letzteres bis zur Marke mit reinem Schwefelkohlenstoff gefüllt. Nach 2—3-maligem Umschütteln und Absitzenlassen liest man das Volumen des nicht aufgelösten Schwefels ab. Der reine gemahlene Schwefel bildet wegen seiner vollständigen Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff keinen Absatz, der sublimierte hinterlässt dagegen einen Rückstand von amorphem Schwefel, dessen Volumen von 24—40° schwankt und im Mittel 33° Chancel beträgt. In Gemischen von sublimiertem und gemahlenem Schwefel bewegt sich das Volumen des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstandes von 8—21° und nimmt im Mittel einen Raum von 13° Chancel ein.

B. Zusammengesetzte Mittel.

Die Bestandteile dieser Mischungen sind gewöhnlich Kupfervitriol, bisweilen auch Kupferazetat, Schwefel, Kalk, Soda, Talk, Kaolin, Zucker, Seife, Farbstoffe etc.

I. Untersuchung.

1. Bestimmung des Kupfers.

10 *g* Substanz werden in einem 500 *cc*-Kolben mit Wasser und so viel Salzsäure versetzt, als zur Lösung der Kupferverbindungen des Kalkes etc. erforderlich ist, und aufgekocht. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser auf 500 *cc* auf, filtriert und bestimmt in 50 *cc* = 1 *g* Substanz das Kupfer nach der Rose'schen Methode. Soll das Kupfer elektrolytisch bestimmt werden, dann verwendet man statt Salzsäure zweckmäſsig Salpetersäure zur Auflösung. Ist das Kupfer zum Teil als schwefelsaures, zum Teil als essigsaures Salz vorhanden, dann muss

ausserdem der Gehalt an Schwefelsäure und derjenige an Essigsäure bestimmt werden (der letztere, wie bei essigsaurem Kupfer angegeben, nach der Methode von Landmann, aber unter Anwendung von 2—5 g Substanz). Der Kupfergehalt ist sowohl in Form von metallischem Kupfer als auch in Form von schwefelsaurem ($CuSO_4 + 5\,H_2O$), beziehungsweise essigsaurem Kupfer ($Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$) anzugeben.

$$Cu \times \begin{cases} 3{,}93 = CuSO_4 + 5\,H_2O \\ 3{,}14 = Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O \end{cases}$$

2. Bestimmung des Schwefels.

Wenn gemahlener Schwefel vorliegt und keine anderen in Schwefelkohlenstoff löslichen Substanzen vorhanden sind, verfährt man genau ebenso wie bei Bestimmung des Fettes in Futtermitteln etc., indem man sich des Schwefelkohlenstoffs als Lösungsmittel bedient. Enthält das Produkt sublimierten Schwefel, dann ist die Soxhlet'sche Methode wegen des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen amorphen Schwefels nicht anwendbar. In solchen Fällen pflegt in der Regel folgende Methode von Dusserre zum Ziele zu führen, vorausgesetzt, dass keine in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen, flüchtigen Substanzen vorhanden sind. 10 g des Pulvers werden in einem Becherglas nach und nach mit so viel verdünnter Salzsäure versetzt, dass die Kupfersalze, der Kalk, die Soda etc. in Lösung gehen. Alsdann filtriert man durch einen Pfropfen von geglühtem Asbest, der sich in einem Glastrichter oder im Gooch'schen Tiegel befindet, wäscht mehrere Male mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit wenig Äther aus, wodurch Seife, Harz und dergleichen entfernt werden. Der auf dem Filter hinterbleibende, einzig aus Schwefel und den unlöslichen Anteilen des Pulvers (Talk, Kaolin etc.) bestehende Rückstand wird im Platintiegel im Wassertrockenschrank getrocknet und gewogen, nachher geglüht und wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem Gehalt an Schwefel.

3. Bestimmung der übrigen Bestandteile.

Sie erfolgt nach den üblichen Methoden der analytischen Chemie.

II. Beurteilung.

Bei der Beurteilung vorstehender Mittel, welche teils zum Verstäuben in trockenem Zustande, teils zum Verspritzen mit Hilfe von Wasser bestimmt sind, kommt ausser dem Gehalt an wirksamen Bestandteilen (Kupfervitriol, beziehungsweise Kupferazetat und Schwefel) be-

sonders der Umstand in Betracht, ob sie einerseits leicht verstäubbar sind, andererseits eine einwandsfreie Spritzflüssigkeit zu liefern vermögen. Diesbezüglich sind folgende Anforderungen zu stellen:

1. Es ist zu verlangen, dass die das Mittel zusammensetzenden Bestandteile fein pulverisiert und nicht zusammengebacken, das heisst zu Klumpen vereinigt sind.

2. Beim Einrühren des Pulvers in Wasser nach der vom Verkäufer angegebenen Vorschrift — man bereitet sich zu dem Behufe zweckmäfsig 1 *l* Brühe — muss sofort ein gleichmäfsiger, voluminöser Niederschlag entstehen, der ohne wesentliche Veränderung mindestens 24 Stunden in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Mittel, deren Niederschläge innerhalb dieser Zeit zusammensintern und eine pulverige Beschaffenheit annehmen, wodurch Verteilung und Haftfestigkeit am Blatt beeinträchtigt werden, sind wegen ungenügender Wirksamkeit unzulässig.

3. Mit Kupfervitriol etc. hergestellte Mittel, deren Brühen mehr als 200 *g* freies kristallisiertes Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$) pro Hektoliter enthalten, sind wegen der Gefahr der Schädigung der damit behandelten Pflanzen zu beanstanden.

Die Mitglieder der Kommission:

W. Kelhofer, Vorstand der chem. Abteilung der Versuchsanstalt, Wädenswil;

C. Dussere, Vorstand der schweiz. agrik.-chem. Anstalt, Lausanne;

Dr. Jeanprêtre, Professor an der Weinbauschule, Auvernier.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Elektrochemische Literatur. In der Sammlung von Monographien über angewandte Elektrochemie[1]) ist mit dem vorliegenden dritten Teil: »Elektromotorische Kräfte« Lorenz' Werk: Die Elektrolyse geschmolzener Salze zum Abschluss

[1]) Halle a. S. 1906, Verlag von Wilhelm Knapp.

gelangt. R. Lucion behandelt die elektrolytische Alkalichlorid-zerlegung mit flüssigen Metallkathoden.[1]) Der Verfasser hat beabsichtigt, eine möglichst vollständige Zusammenstellung des gegenwärtigen Standes dieser Verfahren zu geben, und stützt sich dabei im wesentlichen auf die Patentschriften selbst. In dem gleichen Verlag ist erschienen eine Einführung in die Thermodynamik auf energetischer Grundlage von Julius Meyer[2]) sowie das bekannte Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie[3]), das, von H. Danneel herausgegeben, über die Fortschritte auf diesen Gebieten im Jahre 1904 berichtet. Neu aufgenommen sind die Kapitel Atomgewichtsbestimmungen und Thermochemie, erweitert die Besprechungen der für die Elektrochemie besonders wichtigen Gebiete der physikalischen Chemie. Im übrigen verdient auch dieser Jahrgang die in den Besprechungen früherer Jahrgänge[4] gezollte Anerkennung.

Endlich weise ich noch auf die im gleichen Verlage erschienene Antrittsvorlesung von O. Sackur: »Die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie«[5]) hin. In der kleinen Broschüre ist der Gegenstand sehr übersichtlich zusammengefasst und klar entwickelt, so dass, auch ohne dass auf die Details der neueren Forschungen eingegangen wird, doch die Theorie in ihrem Wesen, ihrer Begründung und ihrer Bedeutung scharf und deutlich hervortritt. Der Vortrag kann zur Orientierung aufs wärmste empfohlen werden.

Das Verhalten des Baryumkarbonats bei hohen Temperaturen hat Alexis Finkelstein[5]), auf den Arbeiten Isamberts[6]) fussend, studiert.

Die Spaltung von Baryumkarbonat in Baryumoxyd und Kohlensäure verläuft nach Finkelstein in der Art, dass sich intermediär ein leicht schmelzbares basisches Karbonat bildet, das sowohl Baryumoxyd wie Baryumkarbonat auflöst, und dass dieses basische Karbonat weiterhin die Kohlensäure vollständig abspaltet. Baryumkarbonat schmilzt bei einer Temperatur von über 1350°.

---

1) Halle a. S. 1906, Verlag von Wilhelm Knapp.
2) Halle a. S. 1905, Verlag von Wilhelm Knapp.
3) 11. Jahrgang. (Preis 28 M.) 1906.
4) Diese Zeitschrift **42**, 294; **44**, 109 und 202.
5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **39**, 1585.
6) Comptes rendus **86**, 332.

Eine Bestätigung finden diese Angaben in einer kürzlich erschienenen Arbeit von H. E. Boeke[1]).

Die Wasserstoffentwicklung beim Arsennachweis im Marsh'schen Apparat sucht man durch Zusatz von Aktivierungsmitteln zu beschleunigen. Ohne solche Erreger geht die Entwicklung bei der erforderlichen Reinheit von Säure und Metall nur träge vor sich.

Als gute Aktivierungsmittel gelten vor allem Platinchlorid und Kupfersulfat. Im Gegensatz zu A. Gautier[2]), der befürchtet, dass die Verwendung von Kupfersulfat an Stelle von Platinchlorid zu starken Arsenverlusten führt, sind C. Mai und H. Hurt[3]) für das Kupfersulfat als Erreger eingetreten.

Unabhängig von diesen hat G. Lockemann[4]) gezeigt, dass die Arsenprobe nach Marsh am empfindlichsten ist, wenn man Kupfersulfat als Aktivierungsmittel nimmt. Er weist jetzt[5]) auf einige beachtenswerte Einzelheiten hin: »Das Zink muss man vor dem Einbringen in den Apparat verkupfern und alle anhaftende Kupferlösung sorgfältig abwaschen, da sonst, wenn das Kupfersalz mit der arsenhaltigen Flüssigkeit zusammengerät, den Beobachtungen Gautiers gemäfs tatsächlich ein erheblicher Teil des Arsens zurückgehalten wird. Eine analoge Erscheinung zeigt sich ja auch bei der Verwendung von Platinchlorid. Die Verkupferung wird in der Weise ausgeführt, dass die zerkleinerten Zinkstücke (je 1,2—1,8 *g*) in einer Porzellanschale mit verdünnter Kupferlösung (1 Teil Kupfervitriol, durch mehrmalige Kristallisation gereinigt, auf 200 Teile Wasser) übergossen, etwa eine Minute lang darin hin und her gerüttelt und dann mehrmals mit Wasser abgespült werden. Auf Fliesspapier getrocknet, lassen sich diese schwarz überzogenen Zinkstücke in verschlossenem Gefäss für den jeweiligen Gebrauch aufbewahren.«

Lockemann erhält bei Verwendung eines so verkupferten Zinks bei 0,0001 *mg* As deutliche Spiegel; bei Verwendung platinierten Zinks konnte er dagegen nur 0,001 *mg* nachweisen. H. B. Bishop[6]), auf dessen Arbeit über die Bestimmung kleiner Mengen von Arsen an

1) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **50**, 244.
2) Ann. Chim. (3) **9**, 384.
3) Diese Zeitschrift **43**, 557.
4) Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 416.
5) Ebenda **19**, 1362.
6) Journal of the americ. chemical society **28**, 178.

anderer Stelle eingegangen wird, hat Lockemanns Methode eine Nachprüfung unterzogen und gelangt zu demselben Ergebnis.

Auch Zoltan de Vamossy[1]) stellt das Kupfersulfat als Ersatz dem Platinchlorid als gleichwertig an die Seite: er zieht letzteres jedoch vor, weil es rascher wirkt, während Mai[2]) gerade in der langsameren gleichmäßigeren Wirkung einen Hauptvorzug sieht.

Schliesslich hat Gautier[3]), wie schon früher, das Platinchlorid sehr empfohlen, weil das Kupfersulfat fast immer Arsen enthalte. Er stellt weitere Versuche über diesen Gegenstand in Aussicht.

---

2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

W. Fresenius unter Mitwirkung von **W. Tetzlaff.**

Ein neues Verfahren bei der chemischen Analyse lässt sich nach M. Gonnermann[4]) darauf gründen, dass man, wie er meint, ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit für den Fall das Volumen eines Niederschlags in einer Flüssigkeit nicht zu berücksichtigen braucht, dass er in dem betreffenden Gesamtvolumen erst entstanden ist. Der Verfasser ist also zum Beispiel der Meinung, dass, wenn man ein in Säure vollkommen lösliches Mineral hat, man zunächst Eisen und Tonerde mit Ammoniak ausfällen, auf Volumen bringen, in einem aliquoten Teil der Lösung den Kalk als Oxalat fällen, wieder auf Volumen bringen und wieder in einem aliquoten Teil die Magnesia fällen könne und dann alle Niederschläge nur vor der Wägung abzufiltrieren und auszuwaschen habe. Man spart auf diese Weise das Auswaschen vor jeder Einzelfällung und kann diese deshalb rascher vornehmen.

Bekanntlich verfährt man in manchen Fällen im Interesse der Einfachheit schon jetzt so; man hat aber bisher immer angenommen, dass man hierbei bewusst eine gewisse Ungenauigkeit in die Analyse hineintrage, wenn man das Volumen des Niederschlags nicht berücksichtigt. Der Verfasser ist nun der Ansicht, dass man einen solchen

---

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **35**, 24.

[2]) Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 1364.

[3]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **35**, 207.

[4]) Allgemeine Chemiker-Zeitung **5**, 889.

Fehler tatsächlich nicht begehe, und stützt seine Meinung darauf, dass beispielsweise beim Zusammengiessen von 10 *cc* Kupfersulfatlösung und 10 *cc* verdünntem Ammoniak, wobei ein dicker Niederschlag entsteht, das Gesamtvolumen genau 20 *cc* betrage, während bei Anwendung von 10 *cc* stärkerem Ammoniak auch 20 *cc* einer klaren Lösung entstehen. Er schliesst hieraus, dass auch im ersteren Fall durch den Niederschlag eine Konzentrationsänderung der klaren Lösung nicht eintrete. Wir können uns dieser Ansicht nicht anschliessen, denn gerade, wenn eine Volumenänderung nicht eintritt und ein Teil des Gesamtvolumens ein fester Körper ist, so sind eben in dem oben angeführten Beispiel keinesfalls mehr 20 *cc* Flüssigkeit vorhanden. Nimmt man deshalb zum Beispiel 10 *cc* der klaren Flüssigkeit, so hat man mehr als die Hälfte derselben. W. F. u. W. T.

Ein neues System zur Erzeugung hoher Temperatur hat Alb. Rudling[1]) zunächst für technische Zwecke angegeben. Es ist aber eventuell natürlich auch für analytische Operationen verwendbar. Es besteht darin, Wasser unter Druck auf die entsprechende Temperatur zu erhitzen und dann in druckfesten Rohren zirkulieren zu lassen, welche in der zu erhitzenden, zum Beispiel zu schmelzenden oder zu destillierenden, Substanz liegen. Das System hat unter anderem den Vorzug, bei der Erhitzung leicht brennbarer Substanzen die Gefahr einer Entzündung auszuschliessen, die bei direkter Feuerung leicht vorliegt.

Zur Methodik der Elektroanalyse haben N. Puschin und R. Trechzinski[2]) Beiträge geliefert. Die Verfasser weisen darauf hin, dass zur Erreichung einer bestimmten Stromstärke in dem Bade bei gegebener Spannung nur ein Nähern oder Entfernen der Elektroden, das heisst eine Variation des Badwiderstandes, benutzt werden könne, was bei der meist üblichen Elektrodenform nicht möglich sei. Sie empfehlen deshalb als Elektroden gelochte Platinplatten von 6×4 *cm*, die an Elektrodenhaltern verschiebbar sind. Letztere sind mit Hilfe von Hartgummimuffen an gewöhnlichen Stativstangen angebrachte Metallstäbe. Die Plattenelektroden gestatten die Elektrolyse auch solcher Flüssigkeiten, in denen noch ein nicht aufgelöster Bodenkörper sich

[1]) Chemiker-Zeitung **29**, 1189.

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **37**, 392; durch Beiblätter zu den Annalen d. Physik **30**, 250.

befindet. Hierzu eignet sich zum Beispiel die Classen'sche Schalenelektrode nicht. Auch ein Durchrühren des Elektrolyten lässt sich bei dieser Elektrodenform leicht bewirken. Die Verfasser konnten bei Anwendung eines 600—700 Umdrehungen pro Minute machenden Glasrührers aus einer 0,2 *g* Kupfer enthaltenden Lösung alles Kupfer in einer halben Stunde ausfällen.

Um bei Beginn einer Elektrolyse die gewünschte Stromdichte einstellen zu können, muss man ausser dem Badwiderstand auch die Polarisationsspannung kennen, denn in Leitern zweiter Klasse ergibt sich für das Ohm'sche Gesetz die Formel $i = \frac{e - \eta}{w}$, wobei i die Stromstärke, e die Spannung, η die Polarisationsspannung und w der Widerstand ist. Einfacher als die Bestimmung der Polarisationsspannung ist es nach den Verfassern, statt η eine andere Grösse, welche die Verfasser elektroanalytische Konstante nennen, in Rechnung zu ziehen.

Wenn e die Elektrodenspannung, i die Stromstärke, j die Stromdichte, q die Fläche der Kathode und w der Widerstand der zwischen den Elektroden befindlichen Flüssigkeitsschicht ist, so bestehen folgende Beziehungen:

$$i = j\,q \quad \text{und} \quad i = \frac{e - \eta}{w}$$

hieraus ergibt sich

$$j\,q = \frac{e - \eta}{w} \quad \text{oder} \quad \frac{j}{e - \eta} = \frac{1}{q\,.\,w}$$

q ist für die benutzten Elektroden bekannt und konstant. Zu Anfang der Elektrolyse sind auch j, e und η konstant, also ist bei Beginn der Elektrolyse $\frac{1}{q\,w} = K$, wobei K eine für jedes Metallsalz charakteristische Grösse ist.

Man kann also bei Beginn der Analyse aus der letzten Gleichung w ableiten und durch Verschiebung der Elektroden auf die gewünschte Grösse bringen.

Über Form und Material für rotierende Kathoden bei elektrolytischen Metallbestimmungen hat Herbert E. Medway[1]) Studien gemacht. Danach ist die Form einer Scheibe weniger geeignet als die eines Tiegels.

[1]) American Journal Sci. IV, 18, 180.

Silber ist eben so gut verwendbar als Platin. Ein Kupferniederschlag lässt sich durch Reiben und Lösen in Salzsäure entfernen. Nickelkathoden werden sowohl bei der Elektrolyse als auch bei der Entfernung des Metallniederschlags angegriffen, so dass man mit ihnen keine zufriedenstellenden Bestimmungen ausführen kann. Auf Aluminiumkathoden lassen sich zusammenhängende Niederschläge nicht herstellen.

Über die Anwendbarkeit der Berthelot'schen kalorimetrischen Bombe zur Bestimmung der Verbrennungswärme hat P. Zoubof[1]) Angaben gemacht. Er konstatiert, dass die Methode bei wenig flüchtigen und durch den komprimierten Sauerstoff chemisch nicht veränderten Körpern durchaus befriedigende Ergebnisse liefert, dass dagegen in den beiden genannten Fällen gewisse Fehler entstehen können.

So führt der Verfasser an, dass, während zum Beispiel bei Kohlenwasserstoffen und Alkoholen die Resultate mehrerer Bestimmungen durchaus befriedigend übereinzustimmen pflegen, bei Ketonen dies nicht der Fall ist. Er schreibt dies einer teilweisen Kondensation unter dem Einfluss des hohen Druckes des Sauerstoffs zu. Die naheliegende Ansicht, dass der Sauerstoff selbst eine Veränderung chemischer Art schon vor der Entzündung bewirke, ist nach des Verfassers Versuchen nicht zutreffend, denn er fand bei elementaranalytischer Untersuchung verschiedener Ketone, ehe und nachdem sie mit Sauerstoff unter hohem Druck in Berührung waren, übereinstimmende Werte.

Auf alle Fälle empfiehlt der Verfasser, die Verpuffung möglichst unmittelbar nach der Einführung des Sauerstoffs vorzunehmen, damit die Veränderung der Substanz auf ein Minimum beschränkt bleibt.

Die Verdampfung flüchtiger Körper kann dadurch zu Fehlern führen, dass die Dämpfe, welche in den Sauerstoff entwichen sind, unter Umständen nicht vollständig verbrennen; ausserdem müssten noch Korrekturen für die Verdampfungswärme angebracht werden, die wegen nicht genauer Kenntnis der verdampften Menge immer fehlerhaft sind. Wie der Verfasser bereits im Jahre 1898 angegeben hat, lässt sich der Fehler durch Verdampfung, wenn auch nicht ganz vermeiden, so doch wesentlich veringern, wenn man das die Substanz enthaltende Platingefässchen mit einem an den Rändern gut angeklebten Kollodiumhäutchen bedeckt. In dieses muss man mit einer feinen Nadel ein Loch stechen,

[1]) Journal de la soc. phys. chim. Russ. **36**, 275; durch Bulletin de la soc. chim. [3. Sér.] **34**, 522.

damit es nicht, wenn der Sauerstoff in die Bombe gelassen wird, von dem Druck desselben zerbrochen wird.

Auch die von Berthelot und Delépine für sehr flüchtige Substanzen angegebene Methode, sie in ein Glasgefäss einzuschliessen, das vor der Verbrennung zertrümmert wird, kann unter Umständen zu niedrige Werte liefern, da gewisse Anteile der Verbrennung entgehen können.

Über gemischte Indikatoren hat Max Scholtz[1]) Studien angestellt. Der Verfasser versetzte zu titrierende Lösungen gleichzeitig mit zwei Indikatoren und ermittelte, welcher Farbenumschlag zuerst eintritt. So ist zum Beispiel beim Neutralisieren einer Säure der Indikator als die stärkere Säure anzusprechen, dessen Farbenänderung früher eintritt. In analoger Weise lässt sich auch bei basischen Indikatoren die Stärke der Basis bestimmen.

Der Verfasser gibt an, in welcher Weise sich hiernach die bekannten Indikatoren nach der Intensität des Säure-, respektive Basen-Charakters in eine Reihe anordnen lassen.

Zur Titerstellung der Lauge für Stickstoffbestimmungen[2]) benutzt F. Mach[3]) einerseits Ammonsulfat, andererseits Soda und drittens Kaliumtetroxalat. Obgleich er mit letzterem sehr gute Erfahrungen gemacht hat, also Lunge's Ansicht nicht bestätigen kann, sondern mit Kühling übereinstimmt, glaubt er, es für die Folge doch besser durch das von Sörensen[4]) angegebene Natriumoxalat ersetzen zu sollen, um auch bei der dritten Urtitersubstanz den gleichen Indikator, Kongorot, benutzen zu können.

Wir können im übrigen nur auf die von dem Verfasser mitgeteilten Details seiner sehr günstigen Erfahrungen der Durchführung des von Jul. Wagner empfohlenen Prinzips in diesem speziellen Fall verweisen.

Die Filtration sehr feiner Niederschläge lässt sich nach C. S. Palmer[5]) dadurch erreichen, dass man der zu filtrierenden Flüssigkeit 1—2 Tropfen Eiweiss zusetzt, umrührt und aufkocht. Die Koagulation des Eiweisses bewirkt die leichte Filtrierbarkeit und Auswaschbarkeit. Bei vielen anorganischen Niederschlägen wird sich der Kunstgriff mit Erfolg anwenden lassen.

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie **10**, 549.
[2]) Vergl. zu diesem Artikel das Referat in diesem Bande. S. 522.
[3]) Landwirtsch. Versuchsstationen **63**, 71.
[4]) Diese Zeitschrift **44**, 156 ff. und **45**, 217 ff.
[5]) Eng. and Min. Journ. **80**, 582; durch Chemiker-Zeitung **29**, R. 342.

Verbesserte Saugtrichter mit lose eingelegter Filterplatte hat J. Katz[1]) angegeben. Um das feste Anliegen der flachen Papierfilterscheibe zu bewirken, ist an der zylindrischen Wand des Porzellantrichters ein ringförmiger Wulst angebracht. In diesen wird die Siebplatte so eingelegt, dass ihre obere Fläche mit derjenigen des Wulstes in einer horizontalen Ebene liegt, und zwischen ihr und dem Wulst nur ein schmaler Ringschlitz bleibt. Man legt nun einfach eine Papierfilterscheibe auf, deren Durchmesser grösser als der der Siebplatte und kleiner als der des zylindrischen Teiles des Porzellantrichters ist.

Poröse Tonfilter, modifizierte Berkefeld'sche Filterkerzen, haben J. G. Parker und E. E. M. Payne[2]) zur Filtration der Gerbstofflösungen empfohlen. Eine Kommission der internationalen Vereinigung der Leder-Chemiker[3]) hat diesen Vorschlag geprüft und gefunden, dass die Filtration rascher als mit Papier verläuft und dass das Tonfilter vor dem Papier vor allen den Vorzug hat, keinen oder fast keinen Farbstoff aus der Lösung zu absorbieren, so dass Korrekturen hierfür wegfallen. Diese Art der Filtration ist deshalb als normale Methode vom März 1905 ab erklärt worden.

Über Thermometerglas und Thermometerkühlung hat G. Müller[4]) in einem Vortrage interessante Mitteilungen gemacht. Wir verfehlen nicht, auf dieselben hinzuweisen.

Ebenso können wir ein von H. S. Allen[5]) angegebenes Regulier- und Registrierthermometer, das aus einer dünnwandigen, mit Kreosot gefüllten Messingröhre besteht und sich bei Temperaturschwankungen diesen entsprechend krümmt, wodurch ein Hebel in Bewegung gesetzt wird, nur erwähnen.

Über Büretten mit selbsttätiger Füllung und Einstellung macht G. Lunge[6]) einige Bemerkungen, von denen wir hier nur hervorheben wollen, dass er seine an anderer Stelle[7]) ausgesprochene Warnung vor solchen Anordnungen wiederholt, bei denen eine starre Verbindung zwischen Vorratsgefäss und Bürette vorhanden ist, weil derartige Apparate einer-

---

1) Allgemeine Chemiker-Zeitung **5**, 936.
2) Collegium 1904, S. 249.
3) Collegium 1905, S. 46; d. Journ. of the society of chem. industry **24**, 251.
4) Deutsche Mechaniker-Zeitung 1904, S. 202.
5) Nature **68**, 69: durch Zeitschrift für Instrumentenkunde **24**, 332.
6) Chemiker-Zeitung **29**, 1185.
7) Lunge-Böckmann, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl. I, 61.

seits sehr zerbrechlich sind, andererseits aber ein Umschütteln des Vorratsgefässes verhindern. Letzteres ist aber bekanntlich erforderlich, um das bei Temperaturschwankungen aus der Mafsflüssigkeit in dem oberen Teil der Flasche als Beschlag sich absetzende Wasser wieder mit derselben zu vereinigen, damit sie ihre Konzentration nicht ändert.

Als einfachen Ersatz kleiner Scheidetrichter empfiehlt J. R. Dohrn[1] ein Röhrchen von der Form eines Reagensglases, an welches in der Mitte der Länge ein etwa 5 *cm* langes und 2 *mm* weites Röhrchen senkrecht zur Längsrichtung angeschmolzen ist. Um zum Beispiel eine Flüssigkeit mit Äther auszuschütteln, füllt man sie bis unter das Ansatzröhrchen ein, schliesst letzteres mit dem Zeigefinger der rechten Hand, giesst Äther auf, schliesst das obere Röhrenende mit dem Daumen und schüttelt um. Wenn sich die Flüssigkeiten getrennt haben, lässt man durch das seitliche Rohr den Äther auslaufen.

Es ist klar, dass, wenn die Flüssigkeiten sich nur langsam trennen, der Apparat kaum anwendbar ist.

Einen Apparat zur Entnahme von Flüssigkeitsproben aus beliebigen Tiefen haben H. Mittler und L. Neustadtl[2]) angegeben. Derselbe besteht in einer beiderseits offenen Glasröhre, die am Boden mit einer sich nach oben öffnenden Verschlussklappe versehen ist. Das Rohr ist in eine geschlitzte, mit Teilung versehene Schutzhülse eingesetzt. Oben befindet sich ein Metallbügel zum Anbringen der Schnur, mit der man das Rohr in die Flüssigkeit hinablässt und an der man die Tiefe, bis zu der es eingesunken ist, misst. Beim Niederlassen öffnet sich die Bodenklappe und das niedersinkende Rohr wird von der Flüssigkeit durchströmt. In dem Augenblick, in dem man das Rohr still hält, schliesst sich die Klappe, und man kann nun eine Probe aus der erreichten Maximaltiefe heraufziehen. Soll eine Probe ganz vom Boden entnommen werden, so ist es nötig, dass sich dort die Klappe nicht sofort schliesst; um dies zu verhindern, hat sie an der Unterseite einen hervorragenden Stift, der, auf dem Boden aufstehend, die Klappe halb offen hält und sie sich erst beim Heraufziehen des Apparates schliessen lässt.

Die Entnahme vom Boden ist namentlich von Interesse, um zum Beispiel bei Petroleumbehältern feststellen zu können, eine wie hohe Wasserschicht am Boden derselben unter dem Öl steht.

---

1) Chemiker-Zeitung **29**, 309.

2) Chemiker-Zeitung **29**, 1186.

Einen automatischen Sparbrenner bringt die Firma Wagner & Munz[1]) in München unter dem Namen Gaskochapparat Fix in den Handel. Der Brenner ist auf einer Stativplatte montiert, die ausserdem eine eiserne, vertikale Stativstange trägt. Der zum Tragen der zu erhitzenden Gefässe bestimmte Ring ist an einer Hebelstange befestigt, deren Drehpunkt ein horizontaler, an der Stativstange angebrachter Stift ist. Wenn der Ring horizontal steht, so ist der ihn stützende Hebelarm etwa in einem Winkel von 30° schief gegen die Stativstange geneigt.

Der untere Teil dieses Hebels trägt ein Gewicht, welches bei unbelastetem Ring sich senkt und den Ring somit hebt. Eine am unteren Ende dieses Hebels angebrachte horizontale Stange führt zu dem Hahn des Sparbrenners und schliesst denselben, sobald man von dem Ring das zu erhitzende Gefäss abhebt, so dass nun nur noch die kleine Zündflamme brennt. Setzt man das Gefäss wieder auf, das heisst, drückt man den Stativring nieder, so öffnet sich der Hahn und die Flamme brennt wieder voll.

Auf einige neue Luftpumpenkonstruktionen können wir hier nur hinweisen. So beschreibt K. T. Fischer[2]) eine Rotationsölpumpe der Siemens-Schuckert-Werke für grosse Fördermengen und hohes Vakuum.

F. Florio[3]) gibt einige Quecksilberluftpumpen an, die auf dem Prinzip beruhen, dass durch drehende Bewegung von schneckenförmig gebogenen, teilweise mit Quecksilber gefüllten Glasröhren aus diesen die Luft entfernt wird und dann aus dem auszupumpenden Gefässe immer von neuem Luft in dieses Schneckenrohr eintritt.

Gaede[4]) gibt ebenfalls eine rotierende Quecksilberluftpumpe an.

Zur Erzeugung eines kontinuierlichen Stroms von Kohlenoxydgas empfiehlt A. P. Lidoff[5]) ein Gemenge von ameisensaurem Natron und Phosphorsäureanhydrid zu erhitzen. Es ist zweckmäfsig, der Mischung 25—40% ausgeglühten Sand zuzumischen; auch ist es besser, dafür

---

1) Chemiker-Zeitung **29**, 310.

2) Ber. d. deutsch. physik. Gesellsch. **3**. 383; durch Beibl. zu d. Annalen der Physik **30**, 586.

3) Nuovo Cimento **5**, 233. Journal de phys. **3**, 38; durch Zeitschrift für Instrumentenkunde **24**, 331.

4) Verh. d. deutsch. physik. Gesellsch. **3**, 287; durch Beibl. zu d. Annalen der Physik **30**, 587.

5) Soc. phys. chim. Russ. **36**, 450; durch Bull. de la soc. chim. **34**, 324.

Sorge zu tragen, dass nicht die ganze zu erhitzende Masse eine zusammenhängende Schicht bildet, indem man Zwischenlagen von Asbest oder Glaswolle anbringt.

Zur Prüfung des Zinkoxyds auf seine Anwendbarkeit bei der mafsanalytischen Manganbestimmung gibt L. L. de Koninck[1]) folgende Vorschrift: 2—3 *g* des Zinkoxyds werden sorgfältig mit 20—30 *cc* Wasser, die 0,5—1 *g* reinen Eisenalaun enthalten, verrieben, dann durch Schütteln in einer genügenden Menge allmählich zugefügter, sechsfach normaler Schwefelsäure, unter Vermeidung eines Überschusses, gelöst. Ein Tropfen Permanganatlösung muss die Flüssigkeit deutlich röten. Enthält das Zinkoxyd metallisches Zink oder Zinksulfid, so wird das Eisenoxyd des Alauns zu Oxydul reduziert und reduziert dann Permanganat.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Weber.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure nach der Benzidinmethode, die von Wolf Müller[2]) begründet und von F. Raschig[3]) modifiziert worden ist, teilt G. von Knorre[4]) seine Erfahrungen mit. Er hat bei seinen Versuchen das Verfahren von Raschig benutzt, das bei der Ausführung nicht die geringsten Schwierigkeiten bietet. Wie die mitgeteilten Versuche zeigen, stört bei diesem Verfahren die Anwesenheit von Ferro-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Aluminium- und Chromoxydverbindungen nicht, und kann die Schwefelsäurebestimmung ausgeführt werden, ohne diese Körper vorher zu entfernen. Bei Gegenwart von Ferriverbindungen, insbesondere von Ferrichlorid, ist die Methode dagegen, wie schon Raschig hervorgehoben hat, nicht anwendbar. Es müssen in solchem Falle die Ferrisalze reduziert oder durch Fällung mit Ammoniak abgeschieden werden. Raschig empfiehlt die Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat; mit Hydroxylamin oder Zinnchlorür konnte er dagegen nicht zu befriedigenden Ergebnissen gelangen.

[1]) Rev. Univ. des Mines 1904; durch Journ. of the soc. of chem. industry 24, 152.

[2]) Diese Zeitschrift 42, 477 (1903).

[3]) Diese Zeitschrift 43, 112 (1904).

[4]) Die Chemische Industrie 28, 2.

v. Knorre erhielt auch durch Reduktion der Ferrisalze mit Schwefelwasserstoff gute Resultate, wenn der abgeschiedene Schwefel vor der Fällung mit Benzidin abfiltriert wurde. Ein Zusatz von Weinsteinsäure oder Zitronensäure führte hingegen nicht zum Ziele. Die nach der Reduktion mit Hydroxylaminsalz erhaltenen Werte fielen um 1—2,5 *mg* SO_4 zu niedrig aus. Brauchbar zeigte sich indessen diese Methode, als die eisenchloridhaltige Lösung vor der Reduktion mit so viel Ammoniak versetzt wurde, dass eben ein geringer dauernder Niederschlag zurückblieb. Bei kleineren Mengen von Ferrisalz, wie bei der Schwefelbestimmung im Pyrit, ist eine vorherige Reduktion mit Hydroxylaminchlorhydrat überhaupt nicht erforderlich; es genügt, in der Benzidinlösung etwas Hydroxylaminchlorhydrat (etwa 0,5 *g*) zu lösen, um eine Einwirkung des Ferrisalzes auf das Benzidin ganz zu vermeiden.

v. Knorre wandte schliesslich die Benzidinmethode mit bestem Erfolge zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten an und fand in dem internationalen Pyritmuster bei 8 Versuchen 48,66—48,91 % Schwefel. Als besonderer Vorzug der Methode ist hervorzuheben, dass dieselbe weit schneller durchführbar ist als die gewichtsanalytische Methode. Am bequemsten ist es, nach erfolgter Oxydation die Fällung mit Benzidinchlorhydrat unter Zusatz von etwa 0,5 *g* Hydroxylaminchlorhydrat vorzunehmen, man erspart dann die vorherige Reduktion des Ferrisalzes. Verwendet man zum Lösen des Pyrits nicht mehr Säure, als von Lunge vorgeschrieben ist, so kann das Eindampfen zur Trockne unterbleiben. Grössere Mengen von freier Säure sind aber vor der Fällung grösstenteils wegzudampfen, da die Anwesenheit grösserer Mengen von Ammoniumnitrat, wie auch grösserer Mengen von Kalium- und Natriumnitrat störend auf die quantitative Fällung einwirkt.

F. Raschig[1]) wendet sich gegen Lunge und Stierlin, die in der kürzlich besprochenen Arbeit[2]) in Betreff der Benzidinmethode bemerken, es werde von ihren eigenen Urhebern kaum behauptet werden können, dass sie genauer als die Baryumsulfatmethode sei. Raschig kann sich das absprechende Urteil nur dadurch erklären, dass die Benzidinmethode immer noch nicht so deutlich beschrieben ist, dass der Nachprüfende sie sogleich beherrscht. Er gibt daher an Hand der Erfahrung v. Knorre's, dass man den Schaden, welchen Eisenoxydsalze bei der

---

1) Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 331; vom Verfasser eingesandt.

2) Vergl. diese Zeitschrift **45**, 744.

Benzidinfällung stiften, durch Zusatz einer kleinen Menge Hydroxylamin-chlorhydrat hintanhalten kann, eine ganz ausführliche Vorschrift, welche nachstehend im Wortlaut wiedergegeben ist. Sie erlaubt, den Schwefelgehalt im Pyrit binnen 1½ Stunden zu bestimmen.

Man wägt genau 0.8 *g* des fein gepulverten Kieses ab, bringt sie in einen trockenen Erlenmeyer'schen Kolben von etwa 200 *cc* Inhalt, fügt 5 *cc* rauchender Salpetersäure zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Zum Auffangen von Spritzern hängt man einen kleinen Trichter in die Mündung. Der Verfasser zieht diese konzentrierte Salpetersäure dem sonst empfohlenen Salpetersalzsäuregemisch vor, einmal um kein Eisenchlorid in die Lösung zu bekommen, welches bei der Benzidinfällung in noch höherem Mafse stört, als das Eisenoxydnitrat, dann aber auch, weil man hier direkt auf 100° C. erhitzen kann, ohne befürchten zu müssen, dass sich freier Schwefel abscheidet und zu schwer angreifbaren Kugeln zusammenballt. In einer halben Stunde ist die Lösung vollendet: man fügt etwa 30 *cc* Wasser hinzu, erwärmt noch kurze Zeit, um abgeschiedenes Eisensalz aufzulösen, und bringt das Ganze, mit oder ohne Gangart, die man vollkommen vernachlässigen kann, in einen 100 *cc*-Kolben, den man bis zur Marke auffüllt. Nach gehörigem Umschütteln werden 20 *cc* in ein Becherglas von etwa 600 *cc* Inhalt pipettiert, etwa 10 *cc* einer 1-prozentigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zugefügt (v. Knorre nimmt die fünffache Menge, doch ist so viel nicht nötig, hat sogar leicht ein kleines Manko im Gefolge) und nun 500 *cc* Benzidinlösung[1]). Man rührt mit einem Glasstab um und lässt 15 Minuten stehen.

Inzwischen bereitet man das Filter vor, indem man in eine recht standfähige Saugflasche von etwa ¾ Liter Inhalt einen Gummistopfen nebst Trichter von ungefähr 200 *cc* Fassungsvermögen einsetzt. In den Trichter bringt man eine Witt'sche Porzellan-Filterplatte von unten 35, oben 40 *mm* Durchmesser, die sich der Trichterwand gut anschmiegen soll, legt darauf zwei angefeuchtete Papierfilter von 46 *mm* Durchmesser; und während man sich das Papier mit Hilfe der Wasserstrahlluftpumpe glatt ansaugen lässt, drückt man rings herum den vorstehenden Rand von 3 *mm* Breite mittels eines dicken scharfkantigen Glasstabes zu einem Wulst zusammen. Diese Vorbereitung, von welcher das Gelingen der nachfolgenden Filtration abhängt, muss sorgfältig sein.

---

[1]) Über die Herstellung der Benzidinlösung siehe diese Zeitschrift 48, 114.

damit der Papierwulst die Fuge zwischen Trichterwand und Porzellanplatte rings herum gut abdichtet

In der Regel kann man Benzidinniederschläge schon 5 Minuten nach der Fällung auf das Filter bringen: bei den Schwefelbestimmungen im Pyrit hat sich jedoch gezeigt. dass der Eisengehalt der Lösung ein wenig verzögernd wirkt, und dass man mit Sicherheit eine vollständige Ausfällung der Schwefelsäure erst annehmen kann, wenn der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, was etwa 15 Minuten erfordert. Man hat dafür auch den Vorteil. dass die Filtration ganz ungewöhnlich schnell verläuft; denn man bringt nach Ablauf dieser Zeit natürlich zunächst die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit auf das Filter und den Niederschlag selbst erst etwa mit dem letzten Fünftel des Gesamtvolumens. Wenn man dieses Fünftel kurz vor dem Ausgiessen gehörig umschwenkt, kann man erreichen, dass so gut wie nichts von dem Benzidinsulfat im Glase bleibt. Um die geringen Mengen, welche an den Gefässwandungen haften, auf den Trichter zu bringen, ohne Verlust durch die Löslichkeit des Benzidinsulfats in Wasser befürchten zu müssen, hat der Verfasser früher empfohlen, die Filtration in diesem Stadium zu unterbrechen, einen Teil des klaren Filtrates der Saugflasche zu entnehmen und damit diese Reste aus dem Fällungsgefäss zu spülen. Wem solche immerhin lästige Unterbrechung zu viel Umstände macht, der möge sich eine besondere Spritzflasche mit Benzidinlösung für diese Zwecke halten. Raschig spritzt sogar stets mit reinem Wasser aus, sorgt aber dafür, dass nie mehr als 10—20 *cc* davon gebraucht werden und dass sie in den Trichter kommen, so lange dieser noch nahezu bis zum Rand gefüllt ist; dann mischt sich diese geringe Wassermenge mit genügend Mutterlauge und büsst damit ihr Lösungsvermögen für Benzidinsulfat ein.

Nach 1—2 Minuten ist fast alle Lauge durch das Filter gesaugt, und man muss nun dafür sorgen, dass der Niederschlag keine Risse bekommt. Daher benetzt man in dem Augenblick, wo der letzte Flüssigkeitstropfen in ihn verschwindet, die Trichterwandungen aus der Spritzflasche mit 5—10 *cc* Wasser, womit auch alles Sulfat heruntergespült wird, das etwa oben haften geblieben ist. Ist auch dieses Waschwasser im Niederschlag verschwunden, wozu nur wenige Sekunden nötig sind, so gibt man erneut 5—10 *cc* Wasser dazu. Sind auch diese abgesaugt, so entferne man sofort den Vakuumschlauch von der Saugflasche und dulde ja nicht, dass sich der Niederschlag zu einer halb-

trockenen, silberglänzenden Haut zusammenzieht, die sich später beim Titrieren nur langsam mit der Natronlauge aufschliessen würde. Man lasse ihn vielmehr so feucht wie nur möglich, indem man im richtigen Augenblick, den die Übung bald lehrt, das Saugen unterbricht. Alsdann hebt man den Trichter heraus, hält ihn unter etwa 45° geneigt, fährt von unten mit einem Glasstab in den Hals und stösst auf die Porzellanplatte, bis sie nebst Niederschlag und Filter umfällt und das Ganze sich auf die Trichterwandung legt. Zu oberst liegt die Porzellanplatte; man nimmt sie vorsichtig fort; dann kommt das Filter; man packt es mit zwei Fingern an seiner oberen, niederschlagfreien Fläche, knickt es zwischen den Fingern zusammen und wirft es in einen Erlenmeyer-Kolben von etwa 250 *cc* Inhalt mit 30 *mm* weiter Mündung. In diese Mündung setzt man dann den Trichterhals und spült, was noch von Benzidinsulfat am Trichter haftet, mit kräftigem Wasserstrahl hinab. Dabei sorgt man aber doch, dass nicht mehr als etwa 25 *cc* Wasser in den Kolben gelangen; geringe Niederschlagsreste, die damit nicht abschwimmen wollen, wischt man besser mit kleinen Filtrierpapierfetzen fort.

Jetzt befindet sich alles Benzidinsulfat im Kolben und es handelt sich nun darum, ihm eine derart feine Verteilung zu geben, dass ein flotter Verlauf der Titration gesichert ist. Zu diesem Behuf setzt man einen Gummistopfen auf und schüttelt eine halbe Minute lang kräftig um. Dabei löst sich das Filter in seine Fasern auf, und diese zerreissen wiederum die Niederschlagsbrocken so vollständig, dass zum Schluss ein gleichmäfsiger Brei vorliegt. Nur wenn man den Niederschlag hat zu trocken werden lassen, findet man in diesem Brei silberglänzende Flitter davon, die erst durch länger dauerndes Schütteln zergehen. Man nimmt nun den Stopfen ab, spült, was an ihm haftet, mit wenigen Tropfen Wasser herunter, und fügt annähernd die Menge $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge hinzu, welche erforderlich sein wird, um alle Schwefelsäure abzusättigen; bei Pyrit, dessen Schwefelgehalt in der Regel zwischen 40 und 50% liegen wird, also 40 *cc*. Darauf gibt man Phenolphtaleïn hinein und zwar eine ziemlich grosse Menge, weil sehr viel von den Papierfasern absorbiert wird und sich damit der Wirkung als Indikator entzieht; man kann also ruhig 2 *cc* der üblichen alkoholischen Lösung nehmen. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv rot; man erhitzt sie jetzt über der Flamme, bis die Färbung verschwunden ist, setzt tropfenweise weiter Natronlauge zu, bis wieder schwache Rotfärbung eintritt, erhitzt erneut,

schliesslich bis zum Sieden, und nimmt zum Schluss die Rotfärbung durch ein oder zwei Tropfen $^{1}/_{10}$-Normal-Salzsäure wieder fort. Sie darf nach 2 Minuten langem Kochen nicht wieder erscheinen.

Als Endreaktion nimmt man eine hellrote Färbung der Flüssigkeit an, welche man auch ohne grosse Übung durch die Papierfasern hindurch wahrnimmt; sehr deutlich ist sie erkennbar, wenn man die Fasern sich zu Boden setzen lässt. Starke Rotfärbung ist nur durch ziemlich kräftigen Natronüberschuss zu erzielen, zeitigt also zu hohe Resultate. Wer die Titration öfter ausgeführt hat, wird über das Ende niemals auch nur um einen Tropfen oder 0,05 *cc* der $^{1}/_{10}$-Normalnatronlauge im Unklaren sein.

Die Ausführung der Bestimmung mit einer grösseren Substanzmenge empfiehlt sich nicht, da hierbei zu grosse Mengen der obigen Benzidinlösung erforderlich sind und die Anwendung stärkerer Benzidinlösungen ausgeschlossen ist.

Die einzige Schwierigkeit bei Ausführung der Methode besteht darin, dass, wenn man den Niederschlag zu trocken werden lässt, er sich durch Schütteln in Wasser nicht ganz verteilt und dann bei der Titration nicht vollkommen in Lösung geht. In diesem Fall sieht man aber zu Ende der Titration die Flitter von unzersetztem Benzidinsulfat in der Flüssigkeit herumschwimmen; man muss sich daher daran gewöhnen, nach etwa vorhandenen Resten zu suchen und kann diese durch Kochen mit kleinen Überschüssen von Natronlauge in Lösung bringen. Ein Fehler ist bei der Methode nur möglich, wenn durch Anwendung von zu schwacher Benzidinlösung nicht alle Schwefelsäure gefällt wird. Daher darf man nie versäumen, zum Filtrat Chlorbaryumlösung zu setzen, welche keinen Niederschlag hervorrufen darf. Erst nach einer Viertelstunde zeigt sich in der Regel eine ganz geringe Trübung. Die Mengen, welche sich auf diese Weise der Bestimmung entziehen, werden etwa 0,2 % des Schwefelgehalts betragen. Einigermafsen kompensiert wird dieser Verlust dadurch, dass zur Rötung eines Breies von Filterfasern und Wasser mit Phenolphtaleïn, wie er hier vorliegt, 2—3 Tropfen $^{1}/_{10}$-Normalnatronlauge, entsprechend 0,12 bis 0,2 % Schwefel erforderlich sind. Um so viel ist man also geneigt, den Schwefelgehalt zu hoch zu finden.

Die Benzidinmethode lässt sich auch vorteilhaft zur Bestimmung der Schwefelsäure im Trinkwasser[1]) benutzen, indem man hierbei in folgender Weise verfährt. Man fügt zu der Wassermenge, die man,

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, **334**; vom Verfasser (F. Raschig) eingesandt.

je nach dem Schwefelsäuregehalt, von 5 Litern bis auf $^1/_2$ Liter abstufen wird, den zwanzigsten Teil ihres Volumens an konzentrierter Benzidinlösung, rührt um und lässt 15 Minuten stehen. Entsteht kein Niederschlag, so hat das Wasser im Liter 1,5 *mg* SO_3 oder weniger. Entsteht ein Niederschlag, so saugt man ihn ab, wäscht mit sehr wenig Wasser nach und titriert ihn mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge. Das Ergebnis rechnet man in Milligramm SO_3 per Liter Wasser um und fügt für den Benzidinverlust 1,5 *mg* hinzu.

Wie bei allen Benzidinfällungen stört auch hier ein im Wasser etwa vorhandener Eisengehalt. Man kann ihn jedoch dadurch unschädlich machen, dass man dem Wasser vor der Benzidinfällung 1—2 *cc* einer 1-prozentigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zufügt.

Über die Bestimmung des Schwefels im Eisen nach der Chlorbaryummethode hat J. O. Roos[1]) Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse in folgenden Sätzen zusammengefasst sind.

Die Löslichkeit des Baryumsulfats in 200 *cc* einer 2,5 $^0/_0$ Salzsäure enthaltenden 1-prozentigen Chlorbaryumlösung entspricht bei 18° C. etwa 0,2 *mg*. Die Abscheidung ist nach 24 Stunden vollständig.

Die Löslichkeit des Baryumsulfats in einer 5—10 $^0/_0$ Salzsäure enthaltenden 1-prozentigen Chlorbaryumlösung übersteigt bei gewöhnlicher Temperatur wahrscheinlich 0,5—1 *mg* pro 200 *cc* nicht. Die Ausfällung wird jedoch bei höherem Säuregehalt sehr verzögert und erfordert mehrere Tage unter zeitweiligem Umrühren der Lösung. Die Löslichkeit ist unabhängig davon, ob die Lösung ursprünglich kalt oder warm war.

Die Löslichkeit des Baryumsulfats in einer 1-prozentigen Chlorbaryumlösung, die 15 *g* Eisenchlorid und 10 *cc* freie Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in 200 *cc* enthält, entspricht mit grosser Wahrscheinlichkeit weniger als 0,5 *mg* pro 200 *cc*. Der Fehler, den man bei der Bestimmung des Schwefels im Eisen begeht, wenn man bei Anwendung von 5 *g* Substanz die sich ergebende Eisenchloridlösung direkt mit Chlorbaryumlösung fällt, wird demnach etwa 0,001 $^0/_0$ betragen und sehr wahrscheinlich 0,002 $^0/_0$ nicht überschreiten.

Der Verfasser verfährt bei Ausführung einer Bestimmung in folgender Weise. 5 *g* der Probe werden in 40 *cc* Salpetersäure von 1,40 spezifischem Gewicht und 10 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht

[1]) Kungl. Tekniska Högskolans Materialprofningsanstalt 1896—1906, S. 34.

vorsichtig gelöst, hierauf wird zur Trockne verdampft, mit 25 *cc* Salzsäure wieder aufgenommen und nochmals bei 110—120° C. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 20 *cc* Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht gelöst, die Lösung mit 30 *cc* Wasser verdünnt und filtriert. Die Lösung, die noch etwa 10 *cc* überschüssige Salzsäure enthält, wird auf 200 *cc* verdünnt, aufgekocht und vorsichtig mit 10 *cc* einer 20-prozentigen Chlorbaryumlösung versetzt; bei einem Schwefelgehalt von über 0,020 % ist die Lösung 5 bis 15 Minuten im Sieden zu erhalten. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, bei höherem Schwefelgehalt 24 Stunden, bei niedrigerem zweimal 24 Stunden, wobei während des ersten Tages wiederholt umgerührt wird.

Die Lösung wird durch ein einfaches 7 *cm*-Filter gegossen, der klare Teil einmal, die letzten 50 *cc* zweimal, und der Niederschlag einmal mit einprozentiger Salzsäure, dreimal mit Wasser, beide von Zimmertemperatur, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

In ähnlicher Weise verfährt man bei Ausführung des blinden Versuchs. Man verdampft 40 *cc* Salpetersäure und 40 *cc* Salzsäure mit 0,5 *g* Kaliumchlorat, nimmt mit 10 *cc* Salzsäure auf und dampft wieder zur Trockne. Hierauf löst man in 5 *cc* Salzsäure, verdünnt, filtriert und fällt in einer Verdünnung von 100 *cc* mit 5 *cc* der Chlorbaryumlösung.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald.**

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Über eine neue Methode zur Unterscheidung der primären sekundären und tertiären Alkohole berichten Paul Sabatier und J. B. Senderins[1]).

Nach ihren Beobachtungen werden die Alkohole durch reduziertes Kupfer bei einer Temperatur von etwa 300° gespalten, und zwar die primären in Aldehyd und Wasserstoff, die sekundären in Keton und Wasserstoff, und die tertiären in Äthylenkohlenwasserstoff und Wasser. Dieses verschiedene Verhalten eignet sich zur Charakterisierung der Alkohole.

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **88**, 263.

Das frisch reduzierte Kupfer erhitzt man in einem Glasrohre a[uf] 300°, leitet die Alkoholdämpfe darüber und fängt das Destillat in e[iner] abgekühlten Vorlage auf. Das Reaktionsprodukt ist in allen Fäl[len] flüssig, nur Trimethylkarbinol liefert gasförmiges Isobutan.

Die im Destillat befindlichen Aldehyde, Ketone oder Äthylenkohle[n]wasserstoffe lassen sich leicht durch fuchsinschweflige Säure, Semikarbazi[d] respektive Brom nachweisen. Wenige Kubikzentimeter Alkohol genüg[en] zur Ausführung der Reaktion.

Ein neues Reagens auf Phenole oder phenolartige Körper gab[en] J. Aloy und F. Laprade[1]) bekannt.

Eine durch Ammoniak neutralisierte Uranylnitratlösung wird durch Einwirkung der meisten Verbindungen, welche eine freie Phenolgruppe besitzen, rot gefärbt.

Die Gegenwart von Karboxyl- und Amidogruppen, sowie auch vo[n] mehreren Hydroxylgruppen hindert die Reaktion nicht, dagegen verschwindet die Färbung durch Einwirkung von Mineralsäuren und Alkali. Die Reaktion ist ausserordentlich charakteristisch für die Phenolfunktion und eignet sich eventuell zur Charakterisierung gewisser Alkaloide, sowie von Verbindungen unbekannter Konstitution.

Über die Farbe und die Absorptionspektren organischer Verbindungen hat L. A. Tschugajeff[2]) gearbeitet und gelangte hierbei zu folgenden Resultaten:

1. Die Chinone und α-Diketone absorbieren hauptsächlich den brechbaren Teil des Spektrums;

2. die Ortho- und Parachinone zeigen zwei Typen von Absorptionsspektren, welche von einander ganz verschieden sind;

3. das Spektrum der Orthochinone zeigt scharf abgegrenzte Absorptionsbänder, im Gegensatz zu dem der Parachinone;

4. die Orthochinone geben im Rot eine scharf markierte Absorptionsgrenze, während die entsprechende Linie der Parachinone stark verwischt ist;

5. die Nitrokörper sind charakterisiert durch ein Absorptionsband im Ultrarot, welches sich aber oft über die ganze eine Seite des Spektrums erstreckt.

---

1) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **33**, 261.

2) Journ. Soc. phys. chim. R. **36**, 189; durch Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **33**, 251.

Zum Nachweis des Digitalins gibt C. Binz[1]) folgende zwei Reaktionen an:

In einem Reagensglas überschichtet man eine kleine Probe der zu prüfenden, trockenen Substanz mit 3 *cc* reiner konzentrierter Schwefelsäure und fügt 3 Tropfen einer kalt gesättigten wässerigen Bromlösung hinzu. Schüttelt man gelinde, so erhält man bei Gegenwart von Digitalin eine rosenrote bis violettrote Färbung.

Ein anderer Nachweis mittels Phosphormolybdänsäurelösung nach Trapp geschieht in der Weise, dass man die zu prüfende Substanz mit 5 *cc* Wasser übergiesst, ebensoviel Phosphormolybdänsäurelösung hinzufügt und das Gemisch im siedenden Wasserbade erhitzt, bis eine grüne Farbe auftritt. Setzt man nach dem Erkalten Salmiak zu, so geht diese in Blau über; erhitzt man hierauf wieder im Wasserbad, so wird die Flüssigkeit farblos.

Zum Alleinnachweis von Digitalin sind die angegebenen Reaktionen jedoch nicht geeignet, da auch eine ganze Reihe anderer Körper gleiche oder ähnliche Erscheinungen mit den beiden Reagenzien zeigen.

Über den qualitativen Nachweis geringer Mengen Kolophonium im Naphtalin berichtet Rudolf Hodurek[2]).

Während die Storch-Morawski'sche Methode[3]) keine genügenden Resultate liefert, lassen sich die geringsten Spuren von Harz im Naphtalin nachweisen, wenn man auf folgende Weise verfährt: Schmilzt man in einem Reagensglase chemisch reines Naphtalin, fügt eine Spur Kolophonium hinzu und lässt nun vorsichtig konzentrierte Schwefelsäure hinzufliessen, so entsteht an der Berührungsstelle von Schwefelsäure und Naphtalin ein schön kornblumenblau gefärbter Ring. Das Naphtalin muss so hoch erhitzt sein, dass es beim Zusatz der Schwefelsäure nicht erstarrt. Schüttelt man gelinde, so teilt sich die Färbung nur der Naphtalinschicht, nicht aber der Schwefelsäure mit.

Bei Gegenwart grösserer Mengen Harz verliert die Reaktion an Schärfe; es entstehen alsdann nicht rein blaue, sondern rotbraune Färbungen. Durch entsprechenden Zusatz von chemisch reinem Naphtalin lässt sich jedoch auch in diesem Falle eine scharfe Reaktion bewirken.

---

1) Pharm. Zentralhalle **45**, 154; vergl. diese Zeitschrift **45**, 143.
2) Österr. Chemiker-Zeitung **5**, 555.
3) Diese Zeitschrift **28**, 123.

Bei einer Lösung von Kolophonium in Benzin, Chloroform, Äther, Alkohol etc. tritt die Blaufärbung mit Schwefelsäure erst auf Zusatz von Essigsäureanhydrid auf. Wendet man Toluol oder die höher siedenden Teerkohlenwasserstoffe an, so gelingt die Reaktion wie in Naphtalinlösung, ebenso auch bei Anwendung von Essigsäure, Essigsäureanhydrid und anderen organischen Säuren: man muss hierbei jedoch genügend hoch erhitzen.

Durch Zusatz von Alkohol, Äther, Azeton, Glyzerin, Formaldehyd sowie auch einer grösseren Menge Chloroform verschwindet die Blaufärbung der Naphtalinschicht, während die Schwefelsäure jetzt intensiv rot gefärbt wird.

Chloroform kann also direkt störend wirken und ist daher bei der Storch-Morawski'schen Probe möglichst zu vermeiden.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf tertiäre Alkohole haben M. J. Konovalof und N. Manersky[1]) studiert und im Verlauf ihrer Arbeiten speziell die Einwirkung dieser Säure auf Dimethylbenzylkarbinol $C(OH)(C_6H_5)(CH_3)_2$ untersucht.

Sie gelangen zu folgenden Schlüssen:

1. Der tertiäre Alkohol spaltet zunächst Wasser ab und wird alsdann oxydiert.

2. Die Wasserabspaltung durch schwache Salpetersäure scheint für alle tertiären Alkohole, mit Ausnahme der Phenole, eine allgemeine Reaktion zu sein.

3. Gleichzeitig mit der Wasserabspaltung wird der zurückbleibende ungesättigte Kohlenwasserstoff nitriert.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine Methode zur raschen Elementaranalyse gewisser organischer Verbindungen beschreibt John Norman Collie[2]). Er hat das schon von Saussure und Prout angegebene Verfahren, nach welchem die Substanz in einem bekannten Volum Sauerstoff verbrannt wird, namentlich durch Einführung von Quecksilberpumpen modifiziert.

[1]) Journ. Soc. phys. chim. R. **36**, 224; durch Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **33**, 255.

[2]) Journal of the chemical Society **85**, 1111.

Die genau abgewogene Substanzmenge, ungefähr 0,012—0,04 *g*, wird in ein Verbrennungsrohr eingeführt, welches in einem Ofen erhitzt werden kann. Das Rohr wird mit Sauerstoff gefüllt, dessen Volum man dadurch ermittelt, dass man den Apparat mittels einer Quecksilberpumpe entleert und den Sauerstoff in ein Messgefäss drückt. Hierauf lässt man den Sauerstoff wieder in das Verbrennungsrohr eintreten, welches man sofort zur Rotglut erhitzt. Ist die Verbrennung nicht vollständig, so kann man mit Hilfe zweier Quecksilberbehälter die Gase durch das Verbrennungsrohr hin- und herstreichen lassen, so dass alles Kohlenoxyd vollständig und rasch zu Kohlendioxyd verbrennt.

Das gesamte Gasvolumen wird nun gemessen, zur Absorption der Kohlensäure in ein mit konzentrierter Kalilauge beschicktes Gefäss geleitet und schliesslich wieder in das Messgefäss zurückgepumpt.

Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt der angewandten Substanz berechnen.

Da man bei dieser Methode nur vom Abmessen der Gasvolumina abhängig ist, so bietet sie manche Vorteile; bei Anwendung einer nur sehr geringen Menge Substanz ist sie ausserordentlich genau, und die Analyse selbst erfordert nur kurze Zeit.

Jedoch ist das Verfahren nur anwendbar zur Verbrennung von Substanzen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und welche im Vakuum nicht merklich flüchtig sind.

b. Bestimmung näherer Bestandteile.

Über die Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen haben H. Hibbert und J. J. Sudborough[1]) gearbeitet. Ihre Untersuchungen ergaben, dass man keine genügenden quantitativen Resultate erhält, wenn man nach der von Tschugajeff angegebenen Methode[2]) verfährt. Die Kautschukverbindungen sind für Wasser durchlässig, welches alsdann mit Grignard's Reagens unter Bildung von Methan reagiert; ferner absorbiert das Magnesiummethyljodid allmählich atmosphärischen Sauerstoff, und schliesslich wird bei Anwendung von Äthyläther bei geringen Temperaturschwankungen der Dampfdruck wesentlich verändert. Diese Nachteile werden jedoch umgangen, wenn man

---

[1]) Journal of the chemical Society **85**, 933.

[2]) Vergl. diese Zeitschrift **43**, 444.

statt des gewöhnlichen Äthers trockenen Amyläther benutzt, die Bestimmung in einer Stickstoffatmosphäre ausführt und das Gas in einem Lunge'schen Nitrometer oder in einer Hempel'schen Bürette auffängt.

Zur Darstellung der Magnesiummethyljodid-Lösung wird der Amyläther über Chlorkalzium getrocknet, mehrere Stunden mit metallischem Natrium gekocht, mit etwa 5 *cc* Magnesiummethyljodid-Lösung behandelt, nochmals mit Natrium gekocht, mehrere Stunden über Phosphorpentoxyd gestellt und schliesslich destilliert.

6,09 *g* Magnesiumdraht werden zu 100 *cc* des trockenen Äthers gefügt und 35,5 *g* Methyljodid, in 20 *cc* Amyläther gelöst, hinzugegeben. Die Reaktion beginnt bei mäfsigem Erwärmen und vollzieht sich dann bei gewöhnlicher Temperatur: zum Schluss wird dann etwa 1/2 Stunde erhitzt. Man filtriert vom Rückstand ab und füllt das Ganze mit Amyläther auf 200 *cc* auf.

Die Lösung muss gut verschlossen aufbewahrt werden, da sie sonst leicht Feuchtigkeit, Sauerstoff oder Kohlensäure absorbiert.

Zur Bestimmung der Hydroxylradikale verwendet man einen Kolben von ungefähr 200 *cc* Inhalt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch ein Glasrohr, welches durch die eine Bohrung geht, wird der Kolben mit einem Lunge'schen Nitrometer oder einer Hempel'schen Bürette verbunden, während durch die andere Bohrung ein mit einem Glashahn versehenes Rohr geführt ist, welches bis fast auf den Boden des Kolbens reicht, und durch welches Stickstoff eingeleitet werden kann.

In den Kolben bringt man 10—20 *cc* Amyläther und 0,1—0,25 *g* der Substanz und in einem Gläschen vorsichtig ungefähr 15 *cc* der Magnesiummethyljodid-Lösung, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Man verdrängt die Luft durch Stickstoff und lässt den Apparat zur Ausgleichung der Temperatur mehrere Stunden stehen. Man liest Quecksilberhöhe, Temperatur und Druck ab, mischt nun die Lösungen durch kräftiges Schütteln und liest die aufgefangene Gasmenge ab.

Verchiedene Hydroxylverbindungen, auf diese modifizierte Weise bestimmt, lieferten befriedigende Resultate. Bei ketonartigen, tautomeren Körpern jedoch ist das Verfahren nicht anwendbar.

Über die Polyrotation der Zuckerarten hat E. Roux[1]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht.

[1]) Annales de Chimie et de Physique **30**, 422.

Die Aldosen können in drei tautomeren Formen existieren, welche Theorie durch die Entdeckung der α-, β- und γ-Glukose durch Tanret ihre Bestätigung fand.

Die α-Glukose, welche eine hohe Rotation besitzt, sowie die γ-Glukose, die eine schwächere Rotation zeigt, gehen beide in die β-Form über. Diese Umwandlung vollzieht sich in wässeriger Lösung beim Kochen oder bei Gegenwart einer geringen Spur Alkali fast augenblicklich, während sie bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich langsam vor sich geht.

Der Verfasser hat nun die Erscheinung der Multirotation eingehend studiert und seine Resultate in einem ausführlichen Bericht zusammengestellt, auf den wir hiermit hinweisen wollen.

Wie Tanret[1]) berichtet, sind die β-Zuckerarten nicht nur in physikalischer Hinsicht durch ihre schwächere Rotationsfähigkeit und durch ihre viel grössere Löslichkeit verschieden von den α-Arten, sondern sie unterscheiden sich auch in chemischer Hinsicht von den letzteren, indem sie nur eine schwache Affinität zu Wasser besitzen. Als α-Zuckerarten spalten die gewöhnliche Glukose erst gegen 60°, der Milchzucker erst bei 130° Wasser ab; die β-Glukose und die β-Laktose dagegen verlieren, wenn sie durch inniges Mischen mit genügend Wasser in ihre Hydrate verwandelt sind, dieses Wasser schon beim Stehen über Schwefelsäure.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

H. Mühe.

Über Harze. Die Heerabol-Myrrha haben A. Tschirch und W. Bergmann[2]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Während alle Pharmakopoeen eine bestimmte Stammpflanze für die Droge angeben, ist diese bis jetzt unbekannt; sicher ist nach Ansicht der Verfasser nur, dass die Myrrha von einer Gommiphora-Art in Nordost-Afrika stammt.

[1]) Bull. de la soc. chim. de Paris (3. Série) **33**, 260.

[2]) Archiv d. Pharmazie **243**, 641.

Das Material, welches die Verfasser zu ihren Untersuchungen be-nutzt haben, gab nachstehende, für Heerabol-Myrrha charakteristische Reaktionen: Benetzt man das Harz mit konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die befeuchtete Stelle schmutzig violett; mit Chloralreagens[1] sowie mit konzentrierter Salzsäure rotviolett; mit Trichlorazetal-Chloral-hydrat-Reagens prachtvoll violett. 20 Tropfen des alkoholischen Aus-zuges (1 : 5) zeigen, mit 6 Tropfen Salpetersäure versetzt, Violettfärbung. Verdampft man einen Teil des alkoholischen Auszuges in einer Porzellan-schale, so färbt sich der Rückstand mit konzentrierter Salpetersäure rotviolett. Alkoholische Bleiazetatlösung ruft erst nach einigen Minuten eine Fällung in der alkoholischen Harzlösung hervor. Schüttelt man den ätherischen Auszug der Myrrha (1 : 5) mit konzentrierter Salzsäure, so färbt sich die Salzsäure schmutzig rotbraun und der Äther schmutzig violett. Überschichtet man konzentrierte Salzsäure mit dem ätherischen Auszuge, so entsteht an der Berührungsstelle eine rotbraune Zone, und der Äther nimmt allmählich eine schmutzig violette Färbung an. Ver-dampft man 10 Tropfen dieses Auszuges in einer Porzellanschale, so erhält man einen Rückstand, der durch Bromdampf, Salzsäuredampf und durch Chloral schmutzig violettrot gefärbt wird, durch Salpetersäuredampf kirschrot. Man erhält bei diesen Reaktionen reinere Farben, wenn man einen Ätherauszug 1 : 100 anwendet. Schüttelt man den Petrol-ätherauszug (1 : 200) des Harzes mit konzentrierter Salzsäure, so färbt sich die Säure braun und der Petroläther blauviolett, rauchende Salpeter-säure erzeugt eine rotviolette Farbe. Verdampft man den Petroläther-auszug, so färbt sich der Rückstand mit Chloralreagens violettrot, mit Bromdampf, sowie mit konzentrierter Schwefelsäure rotviolett; mit Salz-säure, sowie mit rauchender Salpetersäure violettrot. Mischt man sechs Tropfen eines Petrolätherauszuges (1 : 15) mit 3 *cc* Eisessig und unter-schichtet dieses Gemisch mit 3 *cc* Schwefelsäure, so entsteht von der

[1]) Das Chloralreagens Hirschsohns stellt man dar, indem man anfangs in der Kälte, dann bei 100⁰ so lange Chlor in absoluten Alkohol einleitet, als es aufgenommen wird, dann das gebildete Metachloral mit dem vierfachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure abscheidet, es in $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser löst und diese Lösung destilliert. Das Trichlorazetal-Chloralhydrat-Reagens Hirschsohns erhält man in der Weise, dass man Chlor im Sonnen-licht so lange in 75-prozentigen Alkohol einleitet, bis Trübung eintritt, und sich beim Stehen zwei Schichten bilden. Die untere Schicht schüttelt man mit dem gleichen Volumen Wasser und gebrannter Magnesia und löst in einem Teile dieses Trichlorazetals 4 Teile Chlorhydrat.

Berührungsfläche her eine schwache Grünfärbung beider Schichten. Die oberste Eisessigschicht ist anfangs hell, wird dann grünlich und nach längerem Stehen violettrot.

Über die Resultate, welche die Verfasser bei ihren Untersuchungen erhalten haben, kann ich an dieser Stelle nicht näher berichten, sondern muss auf das Original verweisen; ich will aber die von den Verfassern ermittelte Zusammensetzung des Harzes hier mitteilen:

In Alkohol löslich	28—30 %
davon unlöslich in Äther . . .	5 «
darin: α-Heerabo-Myrrholol . .	etwa 3 «
β-Heerabo-Myrrholol . .	etwa 2 «
davon löslich in Äther . .	etwa 21—23 «
darin: α-Heerabo-Myrrhol . . .	etwa 4 «
β-Heerabo-Myrrhol . . .	etwa 2 «
Heeraboresen	etwa 6 «
(sekund. α-Heerabo-Myrrhol	2 «)
ätherisches Öl	6—7 «
(sekund. ätherisches Öl .	1,5 %)
In Alkohol unlöslich:	
Gummi und Enzym	61 %
Verunreinigungen	etwa 3—4 «
Wasser	etwa 5 «

Karl Dieterich[1]) berichtet über die Untersuchung von Thapsiaharz. Das Thapsiaharz stellt das Extrakt der Wurzel von Thapsia garganica dar. Bei der Untersuchung hat man zu berücksichtigen die Bestimmung des petrolätherlöslichen Anteils, welcher die Hauptmenge des blasenziehenden Körpers enthält; die Verseifungszahl des petrolätherlöslichen Anteils, auf 1 *g* berechnet; die Bestimmung des alkohollöslichen Anteils, die Bestimmung des alkoholunlöslichen Anteils, die Verseifungszahl des alkohollöslichen Anteils, auf 1 *g* berechnet; die Gesamt-Verseifungszahl des ursprünglichen Harzes; den Wasser- und Aschegehalt. Die vom Verfasser bei seinen Analysen erhaltenen Zahlen finden sich in umstehender Tabelle zusammengestellt.

[1]) Pharmazeut. Zentralhalle **40**, No. 17; nach eingesandt. Sonderabdruck.

	Wassergehalt %	Asche %	Petrolätherlöslicher Antheil %	Verseifungszahl von 3 (auf 1 g berechnet)	Alkohollöslicher Anteil %	Verseifungszahl von 5 (auf 1 g berechnet)	Alkoholunlöslicher Rückstand %	Gesamtverseifungszahl d. Rohharzes
I. Echt französischer Herkunft, sehr wirksam	10,336	0,403						
auf wasserhaltige Droge berechnet			23,02	225,90	74,83	340,17	2,15	301,57 326,99
auf wasserfreie Droge berechnet			25,67	251,94	83,46	379,38	2,40	336,33 364,68
II. Echt französischer Herkunft, sehr wirksam	7,916	0,415						
auf wasserhaltige Droge berechnet			17,75	332,60	82,25	338,74	0,00	317,55 333,24
auf wasserfreie Droge berechnet			19,28	360.18	89,32	367,86	0,00	344,84 361,88
III. Echt französischer Herkunft	7,43	0,16						
auf wasserhaltige Droge berechnet			19,73	282,83	72,81	375,42	0,199	353,68 355,89
auf wasserfreie Droge berechnet			21,31	305,53	86,71	405,55	0,215	383,07 384,47
IV. Herkunft zweifelhaft, Wirkung weniger gut	32,38	0,388						
auf wasserhaltige Droge berechnet			42,45 44,03	114,38 113,04	56 67 53,78	383,80 384,41	0,88 2,19	255,11 265,17
auf wasserfreie Droge berechnet			62,78 65,12	169,15 167,17	83,81 79,35	567,59 568,49	1,30 3,24	377,78 392,15
V. Herkunft zweifelhaft, durch deutsch. Haus bezogen, Wirkung schlecht	9,032	0,380						
auf wasserhaltige Droge berechnet			38,22 42,018	249,21 236,59	-	335,54 341,72	0,00	290,76
auf wasserfreie Droge berechnet			42,02 46,19	273,96 260,08		368,86 [illegible]	0,00	[illegible]

Karl Dieterich[1]) hat ferner in einer Anzahl von Harzen die Säurezahlen und, wo es nötig war, auch die Ester- und Verseifungszahlen bestimmt; der Verfasser hat folgende Harze bei seinen Untersuchungen berücksichtigt: Anime, Carannaharz, Dammar, Mastix, Ladanum, Sandarak, Tacamahaca und Turpetharz. Da sich die ausführlich beschriebenen Versuche in einem kurzen Auszuge nicht gut wiedergeben lassen, so kann ich hier nur auf das Original hinweisen.

Zur quantitativen Bestimmung von Phenol schlägt J. F. Tocher[2]) die Titration mit Kaliumpermanganat vor. Bedingung bei dieser Methode ist natürlich, dass andere oxydierbare Körper nicht anwesend sind. Zur (Ausführung des Versuches versetzt man 10 *cc* einer Phenollösung (1:1000 mit 3 bis 4 *g* Natriumbikarbonat, etwas destilliertem Wasser und 50 *cc* $^1/_{10}$-normal Kaliumpermanganatlösung, erhitzt fünf Minuten lang zum Sieden, fügt nach dem Abkühlen einen geringen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure zu und erwärmt auf 60°. Den Permanganatüberschuss titriert man mit Oxalsäure zurück. Die Reaktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5OH + 14O = 6CO_2 + 3H_2O$$

0,01 *g* Phenol erfordert demnach 29,78 *cc* $^1/_{10}$-normal Chamaeleonlösung.

Reaktion der Phenole. M. Manseau[3]) fand gelegentlich der Herstellung eines Gemisches aus gleichen Teilen Phenol, Ammoniak, Jodtinktur und Kampherspiritus, dass beim Versetzen des Gemisches von Phenol und Ammoniak mit Jodtinktur eine sehr flüchtige Grünfärbung auftrat, die schnell verschwand. Stellt man den Versuch so an, dass man einige Kristalle reiner Karbolsäure in 1 *cc* Weingeist löst, dann einige Tropfen Salmiakgeist und zuletzt Jod in alkoholischer Lösung zufügt, so verschwindet das Jod anfangs schnell, später langsamer und schliesslich resultiert eine wassergrüne Lösung, die auch beim Erwärmen oder bei Zusatz von Salzsäure bestehen bleibt. Salpetersäure und Schwefelsäure zerstören die Färbung.

Der Verfasser hat nach dem besprochenen Verfahren eine Anzahl Phenole untersucht und folgende Resultate erhalten:

In alkoholischer Lösung bleiben ungefärbt: Phenol (Buchenholz-Kreosot) Thymol, Resorzin, Naphtol, Brenzkatechin, Hydrochinon,

---

1) Pharmazeut. Zentralhalle **40**, No. 30; nach eingesandt. Sonderabdruck.
2) Zeitschr. d. allgem. Oesterr. Apotheker-Ver. **55**, 548.
3) Daselbst **55**, 547.

Pyrogallol. Fügt man zu diesen alkoholischen Lösungen einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so bleiben farblos: Phenol (Buchenteer-Kreosot), Thymol, Resorzin und Naphtol; Brenzkatechin färbt sich rötlichbraun, Hydrochinon safrangelb, Pyrogallol schwärzlichbraun. Orzin johannisbeerrot bis violett. Fügt man nun weiter Jod in alkoholischer Lösung bis zur Sättigung hinzu, so gibt Phenol eine charakteristische wassergrüne Färbung, Buchenkreosot eine grünlichbraune, Thymol eine fleischfarbene, auf Zusatz von überschüssigem Jod eine ziegelrote, Resorzin eine kognakartige, Naphtol eine zitronengelbe, bei Jodüberschuss einen zitronengelben Niederschlag. Brenzkatechin zeigt eine Cachoufarbe: Pyrogallol eine völlig schwarze, Hydrochinon geht von safrangelb in schwarzrot über und Orzin bleibt violett.

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen ist die Reaktion für Phenol charakteristisch; bei Gegenwart von Ätzkali oder -Natron entsteht nicht die wassergrüne Färbung, sondern eine gelbliche, unter Bildung eines Niederschlages, den auch andere ein- und zweiwertige Phenole liefern.

---

4. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

A. Czapski.

Zum Nachweis von Atropin. Entgegen der Ansicht anderer Forscher, dass Atropin sich nach längerer Zeit in Leichenteilen nicht mehr nachweisen lasse, kommt C. Ipsen auf Grund eingehender Studien, über die er auf der 77. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Meran berichtete[1]), zu dem Resultat, dass dies doch der Fall sei. So hat er 3 Zentigramme dieses Alkaloids, die 12 Jahre in Berührung mit faulenden organischen Substanzen waren, wenigstens teilweise in unveränderter Form aus denselben wiedererhalten und sowohl durch die Form der Kristalle als auch durch die Wirkung auf das menschliche Auge identifizieren können. Natürlich ist es nötig, dass eine derartige Untersuchung äusserst sorgfältig ausgeführt wird. Weitere von Ipsen an sich selbst vorgenommene physiologische Versuche führten zu dem Resultat, dass bei einem Genuss von 3—5 Atropabeeren in den Ausscheidungen seines Körpers bis noch nach 5 Tagen das Alkaloid

---

[1]) Durch Zeitschrift f. angew. Chemie **19**, 141.

nachgewiesen werden konnte. Jede dieser Beeren enthielt etwa 200 Samenkörner, und nach dem Genuss eines einzelnen Samenkorns lässt sich mit dem wässerigen Auszuge der Fäzes eine länger dauernde Erweiterung der Pupille bewirken. Bei Tierversuchen fand sich das Gift sowohl bei Einflössen durch den Mund als auch bei Einspritzen unter die Haut in allen Körperteilen, am wenigsten in den Muskeln.

In den Eingeweiden einer nach 3 Jahren ausgegrabenen Leiche konnte Ipsen das Atropin noch quantitativ bestimmen und sowohl in den anderen Leichenteilen und Kleidern als auch in darin vorhandenen weissen Würmern nachweisen.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Die Atomgewichte von Wasserstoff und Stickstoff und das Molekulargewicht von Kohlenoxyd. Lord Rayleigh[1]) hat aus der Volumenveränderung, welche die oben genannten 2 Elemente und Kohlenoxyd bei der Änderung des Druckes von 1 Atmosphäre bis zu einem solchen von $^1/_2$ Atmosphäre erleiden, berechnet, in welchem Verhältnis die Dichten der Gase bei Atmosphärendruck und bei sehr geringem Druck zu einander stehen. Bezogen auf Sauerstoff = 16 fand er die folgenden (nach dem Avogadro'schen Gesetz dem Atomgewicht, respektive dem halben Molekulargewicht entsprechenden) Werte[2]): für Wasserstoff die Zahlen 1,0075 und 1,0088, für Stickstoff die Zahlen 14,003 und 14,009, für Kohlenoxyd 14,000 und 14,003. Die von Stas gefundene Zahl für das Atomgewicht des Stickstoffs 14,05 hält Rayleigh für falsch, für den Fall dass das Avogadro'sche Gesetz streng gültig ist.

Über das Atomgewicht von Kohlenstoff und Beryllium. Ch. L. Parsons, der das Atomgewicht des Berylliums neu bestimmt hatte[3]), hat nun aus den bei dieser Arbeit erhaltenen Zahlen, auf Veranlassung

---

1) Proceedings of the Royal society **73**, 153; durch Journal of the chemical Society **86**, II, 313.

2) Da das Gesetz für ganz geringe Drucke schärfer gilt, sind die zweiten Zahlen der genauere Ausdruck des Atomgewichts.

3) Zeitschrift f. anorg. Chemie **40**, 400; diese Zeitschrift **44**, 71.

von Clarke, das Atomgewicht von Beryllium und Kohlenstoff ... nach der Methode von Strecker[1]) berechnet.[2])

Als Ergebnis der Untersuchungen von Parsons stellte sich Verhältnis von Berylliumazetylazetonat ($Be[C_5H_7O_2]_2$) zu Berylliu... (BeO) im Mittel von 7 Analysen wie 2,18109 : 0,26422. Zieht ... den zweiten Faktor von dem ersten ab, so entsteht, wenn man C = BeO = x, H = 1,008 und O = 16 setzt, die Gleichung:

$$(10y + 62{,}112) : x = 1{,}91687 : 0{,}26422$$

$$\text{oder a) } 1{,}91787\,x - 2{,}6422\,y = 16{,}4112326.$$

Aus 9 Analysen des basischen Berylliumazetats resultierte im Mi... die Gleichung:

$$Be_4O(C_2H_3O_2)_6 : BeO = 1{,}90430 : 0{,}47036.$$

Verfährt man mit dieser Gleichung genau wie oben, so ergibt das Verhältnis $(12\,y + 162{,}114) : 4\,x = 1{,}43394 : 0{,}47036.$

Hieraus berechnet sich dann

$$\text{b) } 0{,}35848\,x - 0{,}35277\,y = 4{,}766282.$$

Nun hat man die beiden Gleichungen a und b mit zwei Unbekan... aus denen für x der Wert 25,112, für y der Wert 12,007 erh... wird. Letzterer bezeichnet also das Atomgewicht des Kohlens... während aus ersterem für das Atomgewicht des Berylliums die 9,112, die mit der direkt aus den Analysen berechneten 9,113 genau übereinstimmt, gefunden wurde.

1) Liebig's Annalen **59**, 280.

2) Zeitschrift f. anorg. Chemie **46**, 215.

Autorenregister.

Abderhalden, E. und Pregl, Fr. Bestimmung der Oxyproteïnsäure im Harn 403.
Abel, E. Elektrolytische Verzinkung 45. — Hypochlorite und elektrische Bleiche 45.
Abraham, H. Prüfung von Fetten durch das Viskosimeter 654. — Siehe auch Sherman, H. C.
Ackermann, W. Bestimmung der Salpetersäure 528.
Adler, Rudolf und Oscar. Nachweis von Fruktose im Harn 399.
Albert-Levy und Pécoul. Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft 635.
Allen, A. H. und Tankard, A. R. Bestimmung der Borsäure in Wein, Früchten etc. 457.
Allen, H. S. Regulier und Registrierthermometer 773. — Siehe auch Blythswood.
Allen, R. W. Nachweis von Cholin 141.
Allihn, F. Bunsenbrenner mit Siebaufsatz 349.
Almen. Bestimmung der Eiweissstoffe 614.
Aloy, J. und Laprade, F. Reagens auf Phenole 784.
Ambühl, G. Schüttelhülse zur Azidbutyrometrie 648.
Andersen, A. C. siehe Sörensen, S. P. L.
Angelucci. Rektifikationsrohr 119.
Anselmier. Nachweis von Kurkuma in gepulverter Rhabarberwurzel 727.
Arnold, Carl. Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer und organischer Stoffe 47.
Arth, G. Prüfung des technischen Wasserstoffsuperoxyds 660.
Artmann, P. siehe Skrabal, A.
Arzberger, H. Gasentwicklungsapparat 118. — Nachweis von Kurkuma in Rhabarberpulver 727.
Asbeck, J. Probenahme bei silberhaltigem Werkblei 347.
Atomgewichts-Ausschuss, Internationaler. Bericht für 1906 144.
Atterberg, A. Bodenanalyse 66.
Babb, J. E. Apparat zur Gasanalyse 633.
Babcock. Prüfung der Butter auf Reinheit 654.
Bacovesco. Zinkhydroxyd als Reagens 51.
Badel, E. siehe Imbert, H.
Baier, E. Fruchtsaftstatistik für 1905 371. — Nachweis von Stärkesirup in Marmeladen oder Pflaumenmus 392. — Über den biologischen Nachweis von Pferdefleisch 723.
Balland. Analyse von Aluminiumgeräten 246.
Bamberger, Heinrich. Bestimmung von Methylalkohol in Formaldehyd 124.
Barelt, K. siehe Schönewald, H.
Barral, E. Précis d'Analyse chimique quantitative 48. — Bestimmung von Phenolen in Arzneien 257.
Barrie, Thos. S. Wertbestimmung von Kaliumjodid 536.
Barthe, L. und Péry, R. Bestimmung und Nachweis der Kakodylsäure 267.
Baubigny. Verhalten von Nickel- und Kobaltsulfür in saurer Lösung 563.
Bauer, Rich. Einwirkung von p-Dimethylaminobenzaldehyd auf Harn 404.
Beagers, C. H. und Chapman, D. L. Natur einer Lösung von Jod in wässriger Jodkaliumlösung 242.

Béchamp. Farbenreaktionen der Sulfide und Nitroprussiate 411.
Bechhold, H. Hemmung der Nylander'schen Zuckerreaktion 397.
Beck, P. Zur Analyse des Chilisalpeters 669.
Beckmann, E. Bestimmung des Natriumalkoholats mit Menthon 46. — Thermometer für kleine Temperaturdifferenzen 115. — Molekulargewichtsbestimmung, in siedender konzentrierter Schwefelsäure 441; durch die Dampfstrommethode 442. — Demonstration fester Lösungen 443.
Beitter. Untersuchung von Peru- und Kopaïvabalsam 66.
van Bemmelen, J. M. Zur Bodenanalyse 65. — Absorption von Wasser durch Ton 66. — Bestimmung der Kieselsäure 406.
Bence, Julius. Bestimmung des Blutkörperchenvolumens 540.
Bergmann, W. siehe Tschirch, A.
Bersch, W. Speisesirupanalysen 396.
Berthelot. Über Gefässe aus geschmolzenem Quarze 50.
Berthelot und Delépine. Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger Substanzen 772.
Berti, P. Bromkalium als Indikator 123.
Bertiaux, L. siehe Hollard, A.
Beulaygue. Natriummonosulfid als Indikator 123.
Beythien, A. Gefärbter Tafelsenf 131. — Untersuchung von Haferkakao 133. — Über Fruchtsäfte und Marmeladen 361. — Über Zitronensaft 382.
Beythien, A. und Bohrisch, P. Über Zitronensaft 380.
Beythien, A. und Hempel, H. Untersuchung von Schokoladenmehl und Haferkakao 132.
Beythien, A., Hempel, H. und Kraft, L. Manganbestimmung im Trinkwasser 457.
Beythien, A. und Waters, L. Fruchtsaftstatistik für 1905 371.
Biewend, R. Bestimmung des Quecksilbers in Erzen 453.
Bigelow, W. D. siehe Tolman, L. M.
Bilinski, Jos. Zuckerbestimmung im Harn 398.
Biltz, Heinrich. Apparat zum Entwickeln von Schwefelwasserstoff [illegible]
Binz, C. Nachweis von Digitalin [illegible] 785.
Bisbee, H. siehe Richards, Th. W.
Bishop, H. B. Nachweis kleiner Mengen Arsen 767.
Blaise und Luttringer. A. Charakterisierung von Laktonen [illegible]
Blarez, Ch. Nachweis von Fluor in Wein 456.
Blasdale. Prüfung von Olivenöl [illegible]
Blythswood und Allen. H. Evakuieren von Röntgen-Röhren 705.
Bodmer, R., Leonard, N. und Smith, H. M. Untersuchung von Zuckersirup 394.
Boeke, H. E. Verhalten des Baryumkarbonats bei hohen Temperaturen 767.
Bömer, A. Nachweis von Gelatine in Obstgelees 392. — Über Geleeextrakte 394.
Börnstein und Meyerhoffer. Physikalisch-chemische Tabellen 4[illegible]
Boetticher, H. Ein neuer Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 755.
Bogdan siehe Guye; Jaquerod.
Bohrisch, P. Nachweis von Farbstoff im Tafelsenf 131. — Siehe auch Beythien, A.
Bolm, Fr. Trockenapparat 647.
Borgström. Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink 183.
Borgström, L. H. Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt 4[illegible].
Bornemann, G. Trennung von Antimon und Zinn 506.
Boseley, L. K. Bestimmung von Stärkesirup 395.
Brandt, L. Über die Anwendung von Diphenylkarbohydrazid als Indikator bei der Eisentitration nach der Bichromatmethode 95.
Brauner, B. und Pavlíček, Fr. Das Atomgewicht des Lanthans 7[illegible]. — Bestimmung des Atomgewichts der seltenen Erden 268.
Brause, H. siehe Juckenack, A.
Brill, Otto. Dissoziationsdruck von Kalziumkarbonat 81. — Atomgewichte der seltenen Erden 268.

Hollard, A. und Bertiaux, L. Analyse des Métaux par électrolyse 445.
Hooper, D. Über indisches Bienenwachs 657.
Hotter, E. Analysen von Marmeladen 392.
Hulett, A. Herstellung von Stickstoff aus der Luft 52.
Hulett, G. A. und Duschak, L. H. Bestimmung des Schwefels in Pyriten 41.
Hunt, A. E., Clapp, G. H. und Handy, J. O. Bestimmung des Siliziums im Aluminium 244.
Imbert, H. und Badel, E. Bestimmung und Nachweis der Kakodylsäure 266.
Ipsen, C. Zum Nachweis von Atropin 794.
Isambert. Verhalten des Baryumkarbonats bei hohen Temperaturen 766.
Jäger, W. und v. Steinwehr, H. Empfindlichkeit der Platinwiderstandsthermometer 629.
Jakowkin. Natur einer Lösung von Jod in wässriger Jodkaliumlösung 242.
Jalowetz, Eduard. Angreifbarkeit des Glases als Fehlerquelle bei Stickstoffbestimmungen 649.
Janda, F. Erzprobenahme und Zurichtung des Durchschnittsmusters 117.
Jaquerod und Bogdan. Atomgewicht des Stickstoffs 668.
Jean, M. Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen im Aluminium 248.
Jeroch, Willi siehe Ruff, Otto.
Jess. Nachweis von Pferdefleisch 723.
Jörgensen, Gunner. Eine neue Modifikation der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumammoniumphosphat, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Düngemittel 273.
Jolles, Adolf. Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen 196. — Nachweis der Pentosen im Harn 399.
Jones und Getman. Über Hydratation 624.
Jones, E. W. T. Untersuchung von Zuckersirup 396.
Jones, H. C. Das Atomgewicht des Lanthans 72.
Jordis, E. Atomgewicht des Siliziums 405.
Joubert, George F. Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft 635.
Juckenack, A. Fruchtsaftstatistik für 1905 371. — Über den biologischen Nachweis von Pferdefleisch 723.
Juckenack, A. und Brause, H. Über Obstkonserven 391.
Juckenack, A. und Pasternack, R. Untersuchung und Beurteilung der Fruchtsäfte 364.
von Jüptner, H. Wärmemessung, Verbrennung und Brennmaterialien 61. — Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium 250.
Jung, Karl. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Verbrennungsgasen 634.
Karlik, V. Gasanalytischer Apparat 117.
Karsten. Elektrische Leitfähigkeit des Meerwassers 241.
Kassowitz, Max. Nachweis von Phosphor in Phosphorleberthran 137.
Katz, J. Saugtrichter mit lose eingelegter Filterplatte 773.
Kaufler, F. siehe Gnehm, R.
Kehrmann und Flürscheim. Flüchtigkeit der Kieselsäure 116.
Kelhofer, W. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung 88, 745. — Feinheitsbestimmung des Schwefels 762.
Kellner, K. Absorption von Säuren und Basen durch Platinmohr bei Leitfähigkeitsmessungen 406.
Kellner, O. Zur Untersuchung von Melasse 616.
Kempf, R. Anwendung des Silberperoxyds als Oxydationsmittel und Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten 630.
Kern. Peptone in den Extrakten verschiedener Heusorten 615.
Kerschaw, B. C. Die elektrolytische Chloratindustrie 45.
Kessler. Induzierte Oxydationen und Reduktionen 507.
Kessler, J. siehe Hinsberg, O.
Kettler, Engelbert. Bestimmung des Kalziums 79.
Kickton. Bestimmung der schwefligen Säure im Hackfleisch 128.

Debray. Über Kalkspat 84.
Defacqz, E. Auflösung von Aluminiumkupferlegierungen 246.
Degener, P. Zur Frage der Jam- und Marmelade-Industrie 363.
Dehn, William M. Eine bequeme Urometer-Form und eine genaue Abänderung der Hypobromitmethode 604.
Delépine siehe Berthelot.
Dennstedt, M. Vermeintliche Fehlerquellen bei der vereinfachten Elementaranalyse 26. — Vereinfachte Elementaranalyse 57.
Dennstedt, M. und Hassler. Elementaranalyse schwefelhaltiger Substanzen 28.
Desmoulières, A. Nachweis von Gelose in Obstgelees 393.
Dewar, James. Messung sehr tiefer Temperaturen 629. — Absorption von Gasen durch Holzkohle 704.
Dieterich, K. Über Senf und seine Präparate 262. — Beziehungen des Asche- und Kaliumkarbonatgehaltes vegetabilischer Pulver zu ihrem Feinheitsgrade 725. — Über Thapsiaharz 791. — Säure-, Ester- und Verseifungszahlen von Harzen 793.
Ditte, Alfred. Etude générale des sels 240.
Dittrich, M. und Pohl, R. Bestimmung von Zirkon neben Titan 55.
Ditz, H. Bestimmung des Chlorats in Bleichlaugen 532.
Ditz, H. und Knöpfelmacher, H. Untersuchung von Chlorat-Hypochloritgemischen 531.
Ditz, H. und Margosches, B. M. Titerstellung in der Jodometrie 559.
Doht, J. R. Ersatz für kleine Scheidetrichter 774.
de Dominicis, Angelo. Nachweis von Strychnin in den Knochen 266.
Dominikiewicz, A. und M. Himbeersaft- und Sirupanalysen 373.
Donath, Ed. Scheidetrichter mit Bürette für Fett- und Seifenanalysen 118. — Analyse des Ferroaluminiums 249.
Donath, J. Bestimmung des Hydroxylamins 529.
Donau, Julius. Bestimmung von Metallen 703. — Die Natur der schwarzen Palladiumlösung 704.
Doremus. Zur Bestimmung d[illegible] stoffs 608.
Dougherty, G. T. Bestimm[illegible] Schwefels in Eisen und Stah[illegible]
Dreaper, W. P. Bestimmung Gerbsäure 60.
Duggan. Zur Bestimmung d[illegible] stoffs 609.
Duschak, L. H. siehe Hulett.
Dyson. Bestimmung des Rh[illegible] Gaswassern 556.
Ebell. Verhalten von Ultramar reinem Wasser 236.
Ecalle, H. Bestimmung des A[illegible] tins in Aconitumpräparaten 6[illegible]
Effront, J. Bestimmung v[illegible] moniak und Amiden 355.
Egidi siehe Montemartini.
Ehrlich, Paul. Einwirkung p-Dimethylaminobenzaldehyd Harn 403.
Ekroos, H. siehe Schmidt, E
v. d. Eltz siehe Schmidt, G.
Emich. Über Elementaranaly[illegible] 236.
Engels, O. siehe Kling, M.
Erdmann und Marchand. Kalziumkarbonat 83.
Erdmann, E. Haarfärbemittel 134. — Erzeugung von Luftlee Vakuumdestillationen 707.
Evers, F. Nachweis der Wäss von Rohsäften 366.
Ewers, E. Nachweis von St zucker in Fruchtsäften 388.
Eykman, P. H. Schutzvorrich für die Kauffmann'sche pumpe 626.
Fabris, G. siehe Villavecc Vittorio.
Factor, Fr. Über das lösliche E sulfid 759.
Fages Virgili, Juan Die wirkung der Sulfide auf die N prussiate 409
Falk, M. J. siehe Sherman, H
Farnsteiner, K. Über Zitro säfte 376. — Extraktbestimmung Fruchtsäften 384.
Farnsteiner, K. und Stüber, Analyse von Apfelsinensäften 38
Feldmann, P. Bestimmung Tannins 258.
Fenton, H. J. H. Reaktion auf K hexosen 350.

Fenton, H. J. H. und Millington, P. Farbenreaktion des Methylfurfurols und seiner Derivate 650.
Fieber, Rudolf. Apparat zur Untersuchung von Gasen 346.
Finkelstein, Alexis. Verhalten des Baryumkarbonats bei hohen Temperaturen 766.
Finnemore, H. siehe Wade, J.
Firbas. Bestimmung des Senföls 265.
Fischer, A. Fällung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Antimon 166. — Trennung von Zinn und Antimon 505. — Zur Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat 593.
Fischer, B. Nachweis von Äthyläther im Branntwein 455.
Fischer, K. T. Luftpumpe 775.
Flamand, Cl. und Prager, B. Analyse von Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff-Bindung 255.
Flemming. Zweiweghahnbürette 751.
Fleury. Bestimmung der Salpetersäure in gerichtlichen Fällen 667.
Florio, F. Quecksilberluftpumpen 775.
Flürscheim siehe Kehrmann.
Förster, O. Bestimmung der Überchlorsäure 677.
Foster. Zur Bestimmung des Harnstoffs 613.
Fränkel, Adolf. Verhalten von öligen Phosphorlösungen 137.
Frehse. Nachweis von Saponin in Brauselimonaden 387.
Fresenius, H. Über Schiedsanalysen 103. — Zur Analyse des Chilisalpeters 670
Fresenius, W. Über die Urmafse für die Titerstellung bei der Mafsanalyse 522.
Fresenius, W. und Grünhut, L. Bestimmung der schwefligen Säure im Hackfleisch 128.
Fricke, E. Wasserentnahme aus tiefen Gewässern 349.
Friedheim, Carl und Pinagel, Alfred. Über Kieselsäurebestimmung 116.
Frommer, V. Nachweis von Azeton im Harn 401.
Funk, W. Die Trennung des Eisens von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink, durch das Azetatverfahren 181; durch das Formiatverfahren 489. — Die Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt durch Behandeln ihrer Sulfide mit verdünnten Säuren 562.
Gadamer, J. Darstellung und Prüfung von Spiritus Cochleariae 258. — Senfölanalysen 262.
Gadd, L. Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl 455.
Gaede. Rotierende Quecksilberluftpumpe 775.
Gamier. Zur Bestimmung des Harnstoffs 609.
Gautier, A. Zur Wasserstoffentwicklung beim Arsennachweis nach Marsh 767, 768.
Gawalowski, A. Zum Nachweis von Saccharose und Milchzucker 620.
Geibel, W. siehe Küster, F. W.
Genzken siehe Strache, M.
Gerlinger, Paul. Bestimmung des freien Phosphors im Phosphoröl 137.
Gerrans, H. siehe Cassal, C. E.
Getman siehe Jones.
Gilson, E. Kryoskop 626.
Girgensohn. Bestimmung der Eiweissstoffe 614.
Given, A. Bad zur Erzielung konstanter niedriger Temperaturen 644.
Gladding, T. S. Bestimmung des Schwefels in Pyriten 36.
Gnehm, R. und Kaufler, F. Bestimmung von Methylalkohol in Formaldehyd 123.
Goldschmidt, Carl. Quantitative Bestimmung von Silber und Gold 87. — Über die quantitative Bestimmung von Kadmium 344.
Goldschmidt, Th. Über Zinnanalyse 452.
Gonnermann, M. Neues Verfahren bei der chemischen Analyse 768.
Gooch, F. A. Behandlung von Niederschlägen für die Auflösung und nochmalige Ausfällung 708.
Goppelsröder, Friedrich. Kapillaranalyse 444.
Gore. Flüssige Kohlensäure als Lösungsmittel 625.
Goske, A. Untersuchung von Haferkakao 133.
Greene, W. D. Zur Bestimmung des Harnstoffs 608.
Grégoire und Carpianc. Bestimmung der Pentosen 197.
Griggi, G. Indikatorreagenzien bei der Glukosebestimmung 123.

Grigorjew, A. Zerstörung der organischen Substanz in gerichtlichen Fällen 143.
Gröning, G. Nachweis von Pferdefleisch 722.
Grossmann. Anwendung des Titantrichlorids in der Mafsanalyse 632.
Grossmann, H. Einwirkung anorganischer Substanzen auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper 114.
Grünewald, R. Analyse belgischer Kohlen und Koks 62.
Grünhut, L. siehe Fresenius, W.
Grüters, M. siehe Küster, F. W.
Grützner, B. Wertbestimmung des Senföls und des Senfspiritus 260.
Gürber, A. Nachweis des Indikans im Harn 491.
Gutbier, A. Bestimmung der Salpetersäure 63.
Guye und Bogdan. Atomgewicht des Stickstoffs 668.
Guye und Mallet. Das Atomgewicht von Wasserstoff 668.
Guye und Pintza. Atomgewicht des Stickstoffs 668.
Haagen-Smit siehe Hoitsema, C.
Haber, F. Thermodynamik technischer Gasreaktionen 44.
Hahn, H. C. Das spezifische Gewicht von Kochsalzlösungen 706.
Halphen, G. Nachweis von Harzölen in Mineralölen 254.
Hampe, W. Trennung von Antimon und Zinn 505.
Handy, J. O. Siliziumbestimmung im Aluminium 244. — Siehe auch Hunt, A. E.
Hans, W. Rationelle Bewertung der Kohlen 62.
Harker, John A. Elektrischer Ofen 644.
Harris, Isaak F. siehe Osborne, Thomas.
v. Haslinger, R. siehe Lipschitz, A.
Hassler siehe Dennstedt, M.
Hautefeuille, P. und Margottet, J. Bestimmung der Phosphorsäure durch Zinn 506.
Hefelmann, R. Untersuchung von Fruchtsäften 370.
Hehner, Otto. Herstellung arsenfreien Zinks 713.
Helet. Nachweis von Pilokarpin 353.
Hempel, H. siehe Beythien, A.
Henz, F. Bestimmung des Antimons 509.
Henzold, O. Nachweis von Gelatine in Obstgelees 392.
Hermann, Hugo. Studien über die Elementaranalyse organischer Substanzen 236.
Herz. Trennung des Eisens und Mangans von Nickel und Kobalt 562.
Herzfeld. Zur Bestimmung von Kalzium 84.
Heydenreich, Karl. Orientierende Versuche über die Reduktion von Kupferspiralen für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen 741.
Hibbert, Eva siehe Knecht, Edmund.
Hibbert, H. und Sudborough, J. J. Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen 78[illegible].
Hinden, Fritz. Das Aufschliessen von Silikaten mittels Flusssäure und Salzsäure 332. — Kühler mit Kugelverschluss 711.
Hinds. Zur Bestimmung des Harnstoffs 607.
Hinrichsen und Sachsel. Verhalten von Ferrilösungen beim Eindampfen mit Natriumchlorid 187.
Hinsberg, O. und Kessler, J. Trennung der primären und sekundären Aminbasen 357.
Hintz, E. und Weber, H. Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten 31.
Hodurek, Rudolf. Nachweis von Kolophonium im Naphtalin 785.
Hoffmann, R. Konservierungsmittel für Fruchtsäfte 387.
Hoffmeister, F. Über die Kupfersalze der Amidosäuren 616.
Hoitsema, C. Zur Bestimmung des Feinsilbers in grossen Quantitäten Silber einer Münzstücke 1.
Hoitsema, C. und Haagen-Smit Neuere Untersuchungen über Seigerung 6.
Holde, D. und Marcusson. Bestimmung von Kolophonium neben Fettsäuren 135.
Hollard, A. Bestimmung und Trennung des Zinks auf elektrolytischem Wege 56. — Trennung und Bestimmung des Antimons 452. — Trennung von Zinn und Antimon 505.

Hollard, A. und Bertiaux, L. Analyse des Métaux par électrolyse 445.
Hooper. D. Über indisches Bienenwachs 657.
Hotter, E. Analysen von Marmeladen 392.
Hulett, A. Herstellung von Stickstoff aus der Luft 52.
Hulett, G. A. und Duschak, L. H. Bestimmung des Schwefels in Pyriten 41.
Hunt, A. E., Clapp, G. H. und Handy, J. O. Bestimmung des Siliziums im Aluminium 244.
Imbert, H. und Badel, E. Bestimmung und Nachweis der Kakodylsäure 266.
Ipsen, C. Zum Nachweis von Atropin 794.
Isambert. Verhalten des Baryumkarbonats bei hohen Temperaturen 766.
Jäger, W. und v. Steinwehr, H. Empfindlichkeit der Platinwiderstandsthermometer 629.
Jakowkin. Natur einer Lösung von Jod in wässriger Jodkaliumlösung 242.
Jalowetz, Eduard. Angreifbarkeit des Glases als Fehlerquelle bei Stickstoffbestimmungen 649.
Janda, F. Erzprobenahme und Zurichtung des Durchschnittsmusters 117.
Jaquerod und Bogdan. Atomgewicht des Stickstoffs 668.
Jean, M. Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen im Aluminium 248.
Jeroch, Willi siehe Ruff, Otto.
Jess. Nachweis von Pferdefleisch 723.
Jörgensen, Gunner. Eine neue Modifikation der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumammoniumphosphat, mit besonderer Rücksichtnahme auf die Düngemittel 273.
Jolles, Adolf. Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Pentosen 196. — Nachweis der Pentosen im Harn 399.
Jones und Getman. Über Hydratation 624.
Jones, E. W. T. Untersuchung von Zuckersirup 396.
Jones, H. C. Das Atomgewicht des Lanthans 72.
Jordis, E. Atomgewicht des Siliziums 405.
Joubert, George F. Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft 635.
Juckenack, A. Fruchtsaftstatistik für 1905 371. — Über den biologischen Nachweis von Pferdefleisch 723.
Juckenack, A. und Brause, H. Über Obstkonserven 391.
Juckenack, A. und Pasternack, R. Untersuchung und Beurteilung der Fruchtsäfte 364.
von Jüptner, H. Wärmemessung, Verbrennung und Brennmaterialien 61. — Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium 250.
Jung, Karl. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Verbrennungsgasen 634.
Karlik, V. Gasanalytischer Apparat 117.
Karsten. Elektrische Leitfähigkeit des Meerwassers 241.
Kassowitz, Max. Nachweis von Phosphor in Phosphorleberthran 137.
Katz, J. Saugtrichter mit lose eingelegter Filterplatte 773.
Kaufler, F. siehe Gnehm, R.
Kehrmann und Flürscheim. Flüchtigkeit der Kieselsäure 116.
Kelhofer, W. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Zuckers mittels Fehling'scher Lösung 88, 745. — Feinheitsbestimmung des Schwefels 762.
Kellner, K. Absorption von Säuren und Basen durch Platinmohr bei Leitfähigkeitsmessungen 406.
Kellner, O. Zur Untersuchung von Melasse 616.
Kempf, R. Anwendung des Silberperoxyds als Oxydationsmittel und Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten 630.
Kern. Peptone in den Extrakten verschiedener Heusorten 615.
Kerschaw, B. C. Die elektrolytische Chloratindustrie 45.
Kessler. Induzierte Oxydationen und Reduktionen 507.
Kessler, J. siehe Hinsberg, O.
Kettler, Engelbert. Bestimmung des Kalziums 79.
Kickton. Bestimmung der schwefligen Säure im Hackfleisch 128.

Kiesewetter, W. Quecksilberfilter mit Kompression 705.
Klason, Peter und Köhler, John. Bestimmung von Arsen in Farben und Tapeten 666.
Klein, H. Veraschung organischer Substanzen 448.
Klemp, G. Bestimmung des metallischen Aluminiums im Aluminiumpulver 249.
Klenker. Studien über Antimonpentasulfid 166.
Kling, M. und Engels, O. Bestimmung des Kalis in Kalisalzen und Mischdüngern nach der von Neubauer modifizierten Finkenerschen Methode 315.
Klingele, K. Prüfung von Hydrargyrum chloratum 540.
Knecht, Edmund und Hibbert, Eva. Bestimmung des Persulfatsauerstoffs 631. — Anwendung des Titantrichlorids in der Mafsanalyse 631.
Knöpfelmacher, H. siehe Ditz, H.
Knop, W. Das Aufschliessen von Silikaten 333.
v. Knorre, G. Bestimmung der Salpetersäure in Zinnbeizen 527. — Bestimmung der Schwefelsäure nach der Benzidinmethode 776.
Knudsen, M. Elektrische Leitfähigkeit des Meerwassers 241.
Köhler, John siehe Klason, Peter.
Königliche Porzellan-Manufaktur in Berlin. Tiegel, Rohre, Schiffchen etc. aus reiner Magnesia 50.
Köpcke, P. Nachweis von gefärbtem Tafelsenf 132.
Koga und Yamagata. Probe der japanischen Münze 7.
Kohlrausch, Fr. Absorption von Säure durch Platinmohr bei Leitfähigkeitsmessungen 406.
Kohn-Abrest, E. Bestimmung des metallischen Aluminiums im Aluminiumpulver 248.
de Koninck, L. L. Über das lösliche Eisensulfid 747. — Prüfung von Zinkoxyd 776.
Konovalof, M. J. und Manersky, N. Einwirkung von Salpetersäure auf tertiäre Alkohole 786.
Konschegg, A. und Malfatti, H. Über das lösliche Eisensulfid 747.
Korbuly. Bestimmung von Benzoldampf im Leuchtgas 636.
Korn, O. Über die Bestimmung von Phenol und Rhodanwasserstoffsäure in Abwässern 552.
Kraemer und Sarnow. Schmelzpunktbestimmungen in Asphalt und Pech 458.
Kraft, L. siehe Beythien, A.
Kratter, Julius. Beiträge zur Lehre von den Vergiftungen 665.
Krische, P. Hilfsbuch für agrikulturchemische Untersuchungen 126.
Krüger, Martin und Schmid, Jul. Bestimmungen von Harnsäure und Purinbasen 401.
Krüss. Bestimmung der Atomgewichte der seltenen Erden 268.
Kržižan, R. und Plahl, W. Fruchtsaftstatistik für 1905 371.
Kühling, O. Über Urtitersubstanzen 523.
Küster. Schwefelwasserstoffapparat 102.
Küster, F. W. Einwirkung von Kohlensäure auf das Titrieren mit Methylorange 226.
Küster, F. W. und Grüters, Max. Verhalten von Sodalösungen in der Wärme 218.
Küster, F. W., Grüters, Max und Geibel, W. Die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessung 45.
Küttner, S. und Ulrich, Chr. Tabelle zur Milchanalyse 130. — Über Zitronensaft 381.
Kunz. Untersuchung von Himbeersaft 374.
Kunz-Krause. Nachweis geringer Mengen Silber 667.
Lang, C. Titerstellung von Permanganatlösungen 649.
Lang, W. R., Carson, C. M. und Mackintosh, J. C. Trennung von Antimon und Zinn 505.
Laprade, F. siehe Aloy, J.
Laptes, N. siehe Sion, V.
Laseker, Richard. Analyse des Natriumsuperoxyds 629.
Laughlin siehe Sherman, H. C.
Leduc, A. Die Atomgewichte von Wasserstoff und Stickstoff 668.
van Leent, F. H. Induziertes Lösen 507.
Lenz, W. Schmelzröhrchenhalter 710. — Saugtrichter mit gespanntem Filter 711.

Autorenregister.

Leonard, N. Untersuchung von Zuckersirup 396. — Siehe auch Bodmer, R.

Lepère, E. Untersuchung von Fruchtsäften 369, 386.

Lepèz, siehe Zulkowsky.

Lévy, René J. siehe Claude, Georges.

Lidoff, A. P. Absorption von Stickstoff und Stickstoff enthaltenden Gasen durch Mangan 117. — Erzeugung eines kontinuierlichen Kohlenoxydgasstroms 775.

Lieben. Bestimmung der Ameisensäure 688.

Liebermann. Fällung der Eiweisskörper 614.

Lincoln, A. T. Fürettenhalter 51.

Lindemann, Ludw. Nachweis der Azetessigsäure im Harn 401.

Lippmann, Ed. Über vereinfachte Elementaranalyse 58.

Lipschitz, A. und v. Haslinger, R. Über Schwefelwasserstoffentwicklung 100.

Lloyd, S. J. Bestimmung und Nachweis von Tribromphenolbromid 59. — Bestimmung des Phenols 59.

Lockemann, G. Zum Arsennachweis nach Marsh 767.

Löb, Walter. Elektrochemie der organischen Verbindungen 45.

Loewy, A. und Neuberg, C. Identifizierung von Diaminen 141.

Lohmann, W. Unschädlichkeit des Saponins 388.

Lohnstein, Th. Galakto-Lipometer 128. — Milchanalyse 129. — Die Theorie des Abtropfens 623.

Lohrisch, Hans siehe Simon, Oscar.

Lorenz, Richard. Elektrolyse geschmolzener Salze 45. — Elektromotorische Kräfte 765.

Loretz siehe Caesar.

Losanitsch, M. S. siehe Wohl, A.

Low, Albert H. Technical methods of ore analysis 49.

Lucion, R. Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden 766.

Ludwig, Ph. Prüfung von Codeïnum phosphoricum 728.

Ludwig, W. Himbeersaft- und Sirupanalysen 373.

Lührig, H. Bestimmung der schwefligen Säure im Hackfleisch 127. — Nachweis der Wässerung von Rohsäften 367. — Fruchtsaft-Statistik für 1905 371.

Lummer und Pringsheim. Photometrische Messung hoher Temperaturen 115.

Lunge, G. Bestimmung des Schwefels in Pyriten 34. — Über Natriumoxalat als Urtitersubstanz 217. — Über Urtitersubstanzen 522. — Zur Analyse des Chilisalpeters 671. — Über Büretten mit selbsttätiger Füllung und Einstellung 773.

Lunge, G. und Stierlin, R. Bestimmung der Schwefelsäure durch die Chlorbaryummethode bei Gegenwart störender Substanzen 714.

Luther. Zur Bestimmung des Harnstoffs 613.

Luttringer, A. siehe Blaise.

Lyons, R. E. siehe van Nuys, C. T.

Mach, F. Titerstellung der Lauge für Stickstoffbestimmungen 772.

Mackintosh, J. C. siehe Lang, W. R.

Macri, V. Bestimmung von Wasserstoff neben Methan 635.

Madsen, H. P. Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Äther 537.

Mai. Zum Arsennachweis nach Marsh 767.

Malfatti, H. siehe Konschegg, A.

Mallet siehe Guye.

Manersky, N. siehe Konovalof, M. J.

Manseau, M. Reaktion von Phenolen 793.

Mansier, M. Darstellung und Wertbestimmung von Chloroformwasser 661.

Marchand siehe Erdmann.

Marcusson siehe Holde, D.

Margosches, B. M. siehe Ditz, H.

Margottet, J. siehe Hautefeuille, P.

Marpmann, G. Nachweis von Agar-Agar, Gelose und Gelinose in Obstgelees 393.

Marquardt, A. Bestimmung des metallischen Eisens im ferrum reductum 586.

Marquis, R. Nachweis von Morphin und Kodeïn 67. — Apparat zum Auffangen des Stickstoffes 645.

Marshall. Darstellung von Silberperoxyd 630.
Martin-Claude siehe Truchon.
Mason, H. P. Filtrierröhrchen 119.
Matthes, H. und Müller, Fr. Bestimmung der schwefligen Säure im Hackfleisch 127. — Über Zitronensaft 382. — Nachweis von Stärkesirup in Fruchtsäften 389.
Matthes, H., Müller, F. und Rammstedt, O. Untersuchung von Fruchtsäften 368.
Matthews, Ch. G. und Parker, A. H. Untersuchung von Zuckersirup 396.
Medway, Herbert E. Form und Material für rotierende Kathoden 770.
Meillère, G. Quecksilberbestimmung in antiseptischen Lösungen 539.
Meineke. Trennung grösserer Mengen Eisen von kleineren Mengen Mangan etc. 183.
Meissner. Überführen von Eiweissstoffen in Peptone 615.
Merck, E. Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit 49.
Merl. Ph. Nachweis von Salizylsäure 352.
Meyer, Julius. Atomgewicht des Siliziums 405. — Einführung in die Thermodynamik 766.
Meyer, L. Tonluftbad 79.
Meyerhoffer, siehe Börnstein.
Meyerhoffer, W. Zum Aufschluss von Baryumsulfat 593.
Michaelis, L. Anwendung des Ultramikroskops zur Untersuchung von Farbstofflösungen 117.
Miller, siehe Walters.
Miller, A. K. und Potts, J. P. Untersuchung von Zuckersirup 395.
Millington, P. siehe Fenton, H. J. H.
Mittler, H. und Neustadtl, L. Apparat zur Entnahme von Flüssigkeitsproben aus beliebigen Tiefen 774.
Möll, Ph. siehe Rupp, E.
Moerck. Bestimmung von Phenol 70.
Möslinger, W. Milchanalyse 130. — Bestimmung der Weinsteinsäure 660.
Moissan, H. Analyse von Aluminiumlegierungen 246. — Nachweis von Stickstoff in Aluminium 248.
Moller. Apparat zur Gasanalyse 634.
Mond, Robert Ludwig und Wildermann, Meyer. Chronograph 628.
Montemartini und Egidi. Bestimmung des Wismuts 20.
Monthulé, C. Bestimmung von Phosphor und Arsen in organischen Verbindungen 255.
Moritz, F. Bestimmung der Bilanz von Säuren und Basen in tierischen Flüssigkeiten 142.
Morschöck, F. Fruchtsaftstatistik für 1905 371.
Moser, L. Die gravimetrische Bestimmung des Wismuts als Phosphat und die Trennung desselben von Kadmium und Kupfer 19.
Müller. Verhalten von rotem Phosphor zu reinem Wasser 236.
Müller, E. Darstellung von Persulfaten 448.
Müller, F. siehe Matthes, H.
Müller, G. Über Thermometerglas und Thermometerkühlung 773.
Mukerjee, B. M. Sicherheitspipetten 647.
Mulder. Überführen von Eiweissstoffen in Peptone 615.
Munson, L. S. siehe Tolman, L. M.
Munz siehe Wagner.
Murmann, Ernst. Über die Titrierung des Zinks durch Kaliumferrocyanid 174.
Nagelvoort, J. B. Kolchizingehalt der Blüten von Colchicum autumnale 663.
O'Neill. Bestimmung von Benzoldampf im Leuchtgas 636.
Neimann, Wilh. siehe Neuberg, C.
Nernst, W. Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen 115. — Elektrischer Platindrahtofen 269.
Neubauer, H. Bestimmung der Phosphorsäure 299. — Bestimmung des Kalis 316.
Neuberg, C. Bestimmung gepaarter Glykuronsäuren 400. — Siehe auch Loewy, A.
Neuberg, C. und Neimann, Wilh. Bestimmung gepaarter Glykuronsäuren 400.
Neumann. Zur Reduktion von Kupferspiralen für die Elementaranalyse 744.
Neumann, A. Untersuchung von Aschen 142.
Neustadt, L. siehe Mittler, H.

Nicolardot. Über kolloïdale Lösungen der braunen Eienoxydmodifikation 500.
Nicolas, E. Nachweis des Indikans im Harn 401.
Nötel. Nachweis von Pferdefleisch 722.
Norris, G. L. Arsenbestimmung in Eisen und Stahl 525.
Nowakowski. Klärmittel für die Inversions-Polarisation 350.
Nowicki. Apparat zur Gasanalyse 633.
van Nuys, C. T. und Lyons, R. E. Zur Fällung von Eiweissstoffen 615.
Ofner, Rudolf. Abscheidung von Aldosen 534.
Olsen, Clowes und Weidmann. Bestimmung von Mangan 191.
Osborne, Thomas und Harris, Isaak, F. Über die Grenzen der Fällung mit Ammonsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen 693. — Über die Löslichkeit des Globulins in Salzlösungen 733.
Ost, H. und Klapproth, W. Bestimmung des Antimons 452.
Osterbey siehe Sherman, H. C.
Ostwald, W. Schule der Chemie 239. — Niederschlagen und Auflösen von Metallsulfiden 621. — Viskosimeter 655.
Otori, J. Charakterisierung von Eiweiss-Spaltungsprodukten 140.
Otto, R. und Tolmacz, B. Über Konservierungsmittel für Fruchtsäfte 387.
Pacha, Ventre. Nachweis sehr geringer Zuckermengen 352.
Padoa, M. siehe Bruni, G.
Pain, Percy. Identitätsreaktion für Santonin 663.
Palleske. Nachweis von Blut 267.
Palmer, C. S. Filtration sehr feiner Niederschläge 772.
v. Panayeff, J. Beziehung des Schmelzpunktes zum Ausdehnungskoëffizienten der starren Elemente 62?.
Pannertz, F. Bürettenanordnung 751.
Parker, A. H. siehe Matthews, Ch. G.
Parker, J. G. und Payne, E. E. M. Poröse Tonfilter 773.
Parsons, Ch. L. Das Atomgewicht von Kohlenstoff und Beryllium 795.
Pascalis, G. Rheostat für elektrolytische Analysen 705.
Pasternack, R. siehe Juckenack, A.
Pattinson, H. S. Bestimmung des Schwefels in Pyriten 35.
Pavliček, Fr. siehe Brauner, B.
Payne, E. E. M. siehe Parker, J. G.
Pécoul siehe Albert-Levy.
Pedersen, C. siehe Sörensen, S. P. L.
Péry, R. siehe Barthe, L.
Peters, R. Untersuchung von Haferkakao 133.
Petersen, Emil. Über Bezeichnungen und Berechnungen in der Mafsanalyse 14, 439.
Petersen, Julius. Qualitativer Nachweis von Gold und Platin in der anorganischen Analyse 342.
Pfeiffer. Rauchgasuntersuchung 345.
Pfeiffer, Hermann. Nachweis von Blut 268.
Pfeiffer, Otto. Bestimmung von Benzoldampf im Leuchtgas 636.
Pictet, Raoul. Beziehung des Schmelzpunktes zum Ausdehnungskoëffizienten der starren Elemente 621.
Pilz, Ferd. Quecksilberverschluss für Heber 119.
Pinagel, Alfred siehe Friedheim, Carl.
Pintza siehe Guye.
Piorkowski, M. Nachweis von Pferdefleisch 720.
Plahl, W. siehe Kržižan, R.
Pohl, R. siehe Dittrich, M.
Popp, O. Eigenschaften des Magnesiumammoniumphosphats 280.
Potts, J. P. siehe Miller, A. K.
Poulenc, Camille. Les nouveautés chimiques pour 1905 48.
Prager, B. siehe Flamand, M.
Pregl, Fritz. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen 353. — Siehe auch Abderhalden, E.
Prescher, Johannes. Apparate zur Untersuchung von Fetten 710.
Prianischnikow, D. N. Zur Fällung von Eiweissstoffen 617.
Pring, John Norman. Reduktion von Metalloxyden mit Aluminiumkarbid 50.
Pringsheim siehe Lummer.

Pulsifer, H. B. Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl 53.
Puschin, N. und Trechzinski, R. Methodik der Elektroanalyse 769.
Raikow, P. N. Entflammungstemperatur der einwertigen Fettalkohole und ihrer wässrigen Lösungen 650. — Nachweis von Chlor in Benzoësäure 726.
Rammstedt, O. siehe Matthes, H.
Ramsay. Moderne Chemie 239.
Raphael, Alex. Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn 403.
Raschig, F. Bestimmung der Phosphorsäure 52. — Bestimmung der Schwefelsäure nach der Benzidinmethode 777.
Rassmann, W. Über Fruchtsäfte und Limonaden 383.
Ratner, Ch. Trennung von Antimon und Zinn 505.
von Raumer, E. Bestimmung des Stärkesirups in eingekochten Beeren und Fruchtmarmeladen 389.
Lord Rayleigh. Die Atomgewichte von Wasserstoff und Stickstoff und das Molekulargewicht von Kohlenoxyd 795.
Rebenstorff, H. Differential-Aräopyknometer 641.
Regelsberger, F. Analyse des Aluminiums 243.
Reichard, C. Nachweis von Morphin 68. — Bestimmung des Morphins 653.
Richards, Th. W. Bestimmung des Schwefels in Pyriten 41. — Wirksamkeit der Reinigung durch Zentrifugieren 628. — Das Atomgewicht von Strontium 730.
Richards, Th. W., Caffrey, Ch. F. Mc. und Bisbee, H. Löslichkeit des Kalziumoxalats in Wasser 446.
Richards, Th. W. und Wells, R. C. Atomgewichte von Natrium und Chlor 459.
Richter. Nachweis von Blut 267.
Riedel. Prüfung von Glyzerophosphaten 729.
von Rigler, G. Biologische Unterscheidung des Fleisches verschiedener Tiere 722. — Unterscheidung des Honigs von Zuckerlösungen 723.
Rimbach und Weber. Einwirkung anorganischer Substanzen auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper 114.
Ripper. Aldehydbestimmung 19[illegible].
Rising. Viskosität der Seifenlösung als Kennzeichen für die Reinheit von Fetten 654.
Rissom, J. siehe Curtius, Th.
Robin, L. Nachweis von Borsäure 7[illegible].
Rohde, Erwin. Reaktion des p-Dimethylaminobenzaldehyds 404.
Rolfe, George, William. The Polariscope 445.
Roos, J. O. Bestimmung des Schwefels im Eisen 782.
Rosenthaler, L. Eisenchlorid als Reagens auf Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure 351. — Arsensäurebestimmung 596.
Roskyns Abrahall, J. L. Herstellung von reinem Silber 461.
Rossi, G. siehe Villavecchia, Vittorio.
Roux, E. Über die Polyrotation der Zuckerarten 788.
Rudling, Alb. Erzeugung hoher Temperatur 76[illegible].
Rudolfi siehe Rügheimer.
Rudzinski, Rudno. Ausnutzung der Pentosen im Organismus 19[illegible].
Rügheimer und Rudolfi. Über das Wismutphosphat 20.
Rümpler, A. Quotientenbestimmung der Rübe 349. — Peptone in gekeimten Rübenköpfen 615.
Ruer, R. Bestimmung der Kieselsäure 406.
Ruff, Otto und Jeroch, Willi. Verhalten der schwefligen Säure zu Jod 545.
Rupp, E. Titrimetrische Bestimmung der Ameisensäure 256. — Modifikation des Beckmann'schen Siedeapparats 442. — Bestimmung des Quecksilberchlorids 537. — Azotometer 558. — Kaliapparat 560. — Titrationen mit alkalischer Permanganatlösung 687.
Rupp, E. und Möll, Ph. Bestimmung des Quecksilbers in organischen Quecksilberverbindungen 122.
Ruppel, Friedrich. Beitrag zur Bestimmung des Fettgehaltes in Ölsamen 112.
Ruppin, E. Elektrische Leitfähigkeit des Meerwassers 241. — Tiefenmessung im Meere mit Umkippthermometern 708. — Nachweis von Pferdefleisch 720.

Russel und West. Zur Bestimmung des Harnstoffs 610.
Russenberger. Prüfung von Verbandwatte 730.
Rygård, Hans. Rauchgasanalyse mit Kohle 345.
Sabatier, Paul und Senderins, J. B. Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole 783.
Sachsel siehe Hinrichsen.
Sackur, O. Die Bedeutung der Elektronentheorie für die Chemie 766.
Sahli. Nachweis von Zucker im Harn 397.
de Saint-Martin, L. Nachweis geringer Mengen Kohlenoxyd in der Luft 133.
Salkowski, E. Nachweis von Zucker im Harn 397. — Bestimmung der Oxyproteïnsäure im Harn 403.
Sanna, Andrea. Extraktor 447.
Sarnow siehe Kraemer.
Saville Peck, E. Bestimmung des Arsens im ferrum reductum 537.
Schäfer, Ernst. Vergleichende Untersuchung über die Aufschliessung von arsen-, antimon- und schwefelhaltigen Erzen im Chlor- und Brom-(Kohlensäure-) Strome zum Zwecke der quantitativen Analyse 145.
Schiff, Hugo. Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen 571.
Schildbach, Fr. W. Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn 403.
Schimmel u. Co. Senfölanalyse 262. — Untersuchung von Mandelöl 662.
Schimmel, Herm. Selbstzündender Bunsenbrenner 648.
Schmatolla, Otto. Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen 68.
Schmid, Jul. siehe Krüger, Martin.
Schmidt, E. Wertbestimmung des ferrum reductum 536.
Schmidt, E. und Ekroos, H. Bestimmung von Phosphor im Phosphoröl 135.
Schmidt, Georg und v. d. Eltz. Automatische Messpipette 646.
v. Schmidt, M. Einführung in die qualitative chemische Analyse 47.
Schmitz, B. Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 512.
Schmitz-Dumont, W. Nachweis von gefärbtem Tafelsenf 131. — Bestimmung der Salizylsäure in Fruchtsäften, Konserven, Wein und Bier 386.
Schöndorff, Bernhard. Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 651.
Schönewald, H. und Barelt, K. Einfluss verschiedener Glassorten auf die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen 348.
Schönrock, O. Bestimmung des Hundertpunktes der Ventzke'schen Skala von Saccharimetern 638.
Scholtz, Max. Über gemischte Indikatoren 772.
Scholtz, W. Nachweis von Arsen 666.
Schoorl, N. Isolierung und Trennung organischer Säuren 120.
Schroeder. Molekulargrössen einiger Salze in Pyridin 623.
Schubert, F. Melassepyknometer 712.
Schütze, A. Nachweis von Eigelb in Margarine und Eiernudeln 724.
Schützenberger, P. Über Elementaranalyse 58.
Schultze, B. Bestimmung des Kalis in Kalisalzen und Mischdüngern 315.
Schultze, Max. Farbenreaktion des Eiweisses 71.
Schulze, E. Peptone in Futterrüben 615. — Über die Kupfersalze der Amidosäuren 616.
Schweizer-Verein analytischer Chemiker (agrik.-chem Sektion). Untersuchung und Beurteilung von kupfer- und schwefelhaltigen Mitteln zur Bekämpfung der Rebenkrankheiten 760.
Sebelien, John. Hygroskopizität der Soda 222. — Photochemische Messungsmethoden für klimatologische Zwecke 629. — Über Urtitersubstanzen 522. — Fällung der Proteïnstoffe der Milch 614.
Seiler, F. und Verda, A. Bestimmung des Eisens 526.
Senderins, J. B. siehe Sabatier, Paul.
Sendtner, R. Nachweis von p-Phenylendiamin in Haarfärbemitteln 134. — Beurteilung von Zitronensäften 375.
Senft, E. Nachweis von Agar-Agar in Obstgelees 393.

Winkler, Cl. Tonesse 80.
Winter, H. siehe Stavenhagen, A.
Wöbling, H. siehe Stavenhagen, A.
Wohl, A. und Losanitsch, M. S. Erzeugung von Luftleere für Vakuumdestillationen 706.
von Wolosewicz, J. E. Die quantitative Bestimmung der Eiweissstoffe 617. — Siehe auch Stutzer, A.
Yamagata siehe Koga.
Zenghelis, C. Apparat für die Auflösung und Verdampfung zur Trockene 758.
Zenher, Viktor. Löslichkeit des Goldes in verschiedenen Oxydationsmitteln 347.
Zoubof, P. Anwendbarkeit der Berthelot'schen kalorimetrischen Bombe zur Bestimmung der Verbrennungswärme 771.
Zulkowsky. Über vereinfachte Elementaranalyse 30.
Zulkowsky und Lepèz. Bestimmung von Chlor und Brom bei der Elementaranalyse 238.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen. Das Sachregister umfasst auch die amtlichen Verordnungen und Erlasse. Die darauf bezüglichen Hinweise sind durch kursive Zahlen, sowie dadurch kenntlich, dass vor die Zahlen gesetzt ist: A. V. u. E.)

Absorptionsspektren, organischer Verbindungen 784.
Abtropfen, Theorie 623.
Abwasser, Bestimmung von Phenol und Rhodanwasserstoffsäure 552.
Aconitumpräparate, Bestimmung des Akonitins 662.
Äthyläther, Nachweis in Branntwein 455.
Agar-Agar, Nachweis in Obstkonserven 393.
Agrikulturchemische Untersuchungen, Hilfsbuch 126.
Akonitin, Bestimmung in Aconitumpräparaten 662.
Aktivierungsmittel, für die Wasserstoffentwicklung beim Arsennachweis nach Marsh 767.
Albitschiefer, Aufschluss 339.
Albumine, Fällung durch Ammonsulfat 701.
Aldosen, Abscheidung 534.
Alkalichloride, elektrolytische Zerlegung 766.
Alkaloide, Reaktionen 353.
Alkohol, Einfluss von feuchtem auf den Siedepunkt des Chloroforms 242. — Bestimmung im gespriteten oder vergorenen Zitronensaft 379. — Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären 783. — Einwirkung von Salpetersäure auf tertiäre 786.
Aluminium, Analyse desselben und von Legierungen 242. — Bestimmung 243. — Nachweis von Stickstoff 248.
Aluminium-Mangan, Analyse 252.
Aluminium-Nickel, Analyse 252.
Aluminium-Wolfram, Bestimmung des Wolframs 252.
Aluminium-Zink, Analyse 252.
Aluminiumbronze, Analyse 250.
Aluminiumgeräte, Analyse 246.
Aluminiumkarbid, zur Reduktion von Metalloxyden 50.
Aluminiumlegierungen, Analyse 242.
Aluminiummessing, Analyse 250.
Aluminiumpulver, Bestimmung des metallischen Aluminiums 248.
Ameisensäure, Bestimmung 256, 688. — Nachweis in Formalin, Methylalkohol, Glyzerin und Essigsäure 535.
Amide, Bestimmung 355.
Aminbasen, Trennung der primären und sekundären 357.
Amine, der Fettreihe, Charakterisierung 140.
Ammoniak, Bestimmung 355. — Angreifbarkeit des Glases als Fehlerquelle bei den Bestimmungen 649.
Ammoniumzitrat, Herstellung neutraler Lösung 713.
Ammonsulfat, als Fällungsmittel für vegetabilische Proteïne 693.
Amphibolith, Aufschluss 339.
Analyse, Einführung in die qualitative chemische 47. — Zusammenstellung der Ergebnisse 204.
Anorganische Substanzen, Einfluss auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper 114.
Antigoriogneis, Aufschluss 339.
Antimon, Bestimmung im Zinn 449. — Trennung und Bestimmung 452. — Trennung von Zinn 505.
Antimonverbindungen, Aufschliessung 145.
Apfelsinensäfte, Analyse 385.

Apparate. — Tiegel [illegible] aus reiner Magnesia [illegible]. — [illegible] aus geschmolzenem Quarz [illegible]. — [illegible] [illegible]. — [illegible] [illegible] [illegible]. — Beckmann-Thermometer 113. — Gasanalytische Apparate 113; 446; 447; 632. — [illegible] 113. — [illegible] mit [illegible] 113. — Quecksilber[illegible] für Heber 114. — [illegible] 114. — Filtrierröhren 114. — Apparat zum Aufschliessen von Erzen 173; zur [illegible]bestimmung im Kakao 222; zur Kalibestimmung in Kalisalzen und Mischdüngern 317; zur Wasserentnahme aus tiefen Gewässern 349; zur Quotientenbestimmung der Erde 349. — Bunsenbrenner mit Siebaufsatz 349. — Abgeänderter Beckmann'scher Siedeapparat 442. — Extraktor 447. — Apparat zur Kohlensäurebestimmung in Wässern 479; zur Titerstellung in der Jodometrie 531; zur Halogenbestimmung in organischen Substanzen 571. — Azotometer 558. — Kaliapparat 560. — Urometer 606. — Schutzvorrichtung für die Kauffmann'sche Luftpumpe 625. — Kryoskop 626. — Chronograph 628. — Thermometer für tiefe Temperaturen 629. — Quecksilberluftpumpen 641. — Differential-Aräopyknometer 641. — Elektrischer Ofen 644. — Bad für niedrige Temperaturen 644. — Apparat zum Auffangen des Stickstoffs 645. — Pipetten 646; 647. — Trockenapparat 647. — Schüttelhülse zur Azidbutyrometrie 648. — Selbstzündender Bunsenbrenner 648. — Apparat zur Herstellung äusserster Vakua 705; 707. — Rheostat für Elektrolyse 705. — Quecksilberfilter mit Kompression 705. — Umkippthermometer zur Tiefenmessung im Meere 708. — Apparat zum Borsäurenachweis 709; zur Fettuntersuchung 710. — Schmelzröhrchenhalter 710. — Saugtrichter 711. — Extraktionsapparat 711. — Kühler mit Kugelverschluss 711. — Melasse-Pyknometer 712. — Entlüftungs- und Spindelungsapparat 712. — Bürettenanordnung 751. — Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 755; zur Auflösung und Verdampfung zur Trockne 756. — Saugtrichter 773. — [illegible] 773. — [illegible] 774. — Apparat zur Entnahme von Flüssigkeitsproben aus beliebigen Tiefen 774. — [illegible] [illegible] 775. — Lampen 777.

Arabinose, Bestimmung 302.

Arsen, Bestimmung im [illegible] 26; in organischen Verbindungen 23; im Zinn 447; in Eisen und Stahl 535; in ferrum reductum 537; in Farben, Tapeten etc. 666. — Nachweis 666. — Aktivierungsmittel für die Wasserstoffentwicklung beim Nachweis nach Marsh 767.

Arsenkies, Analyse 167.

Arsensäure, Bestimmung [illegible].

Arsenverbindungen, Aufschliessung 145.

Arzneien, Bestimmung von Phenolen 257.

Aschen, Untersuchung 142. — Gehalt in Fruchtsäften 366; im Zucker 373; im Zitronensaft 375. — Beziehung zum Feinheitsgrad bei vegetabilischen Pulvern 725.

Asphalt, Schmelzpunktbestimmung 458.

Atomgewicht, des Lanthans 72; der seltenen Erden, Yttrium, Erbium, Ytterbium, Lanthan und Samarium 268; des Siliziums 405; von Natrium und Chlor 459; von Wasserstoff und Stickstoff 668; 795; von Strontium 730; von Kohlenstoff und Beryllium 795. — Bericht des internationalen Atomgewichtsausschusses für 1908 144.

Atropin, Nachweis 794.

Auflösung, Apparat 758.

Ausdehnungskoëffizient, der starren Elemente, Beziehung zum Schmelzpunkt 621.

Autolysator 632.

Azetessigsäure, Nachweis im Harn 401.

Azeton, Nachweis im Harn 401.

Azidbutyrometrie, Schüttelhülse 648.

Azidimetrie, Natriumkarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanzen 217.

Azotometer 558.

Bad, für konstante niedrige Temperaturen 644.

Baryum, Fällung als Sulfat zur Trennung von Kalzium 584.

Baryt-Kron, Aufschluss 340.

Baryt-Leichtflint, Aufschluss 340.

Basen, Verhältnis zu Säuren in tierischen Flüssigkeiten 142.

Baumöl, Untersuchung A. V. u. E. 3.

Baumwollsaatöl. Viskosität 656.
Beckmann-Thermometer 115.
Benzidin, zur Bestimmung von Schwefelsäure 776.
Benzoësäure, Nachweis, im Himbeersirup 361; von Chlor 726.
Benzoldampf, Bestimmung im Leuchtgas 636.
Benzylphenylhydrazon, Abscheidung 535.
Beryllium, Atomgewicht 795.
Bienenwachs, indisches 657.
Bier, Bestimmung der Salizylsäure 386.
Blei, Bestimmung im Zinn 449.
Bleiche, elektrische 45.
Bleiglanz, Analyse 170.
Blut, Nachweis 267. — Bestimmung des Blutkörperchenvolumens 540.
Blutkörperchen, Bestimmung des Volumens 540.
Boden, Analyse 65.
Bonbons, Verwendung von Fruchtessenzen und Fruchtäthern 383.
Borosilikat-Kron, Aufschluss 340.
Borsäure, Nachweis 709; in Nahrungsmitteln 71; im Himbeersirup 361; in Wein, Früchten u. s. w. 457.
Branntwein, Nachweis von Aethyläther 455.
Brauselimonaden, Verwendung von Fruchtessenzen und Fruchtäthern 383. — Nachweis von Saponin 387.
Brennmaterialien 61.
Brom- (Kohlensäure) Strom, zum Aufschliessen von Erzen 145.
Bündnerschiefer, glimmeriger, Aufschluss 339.
Büretten, mit Scheidetrichter für Fett- und Seifenanalysen 118. — Anordnung 751. — Mit selbsttätiger Füllung und Einstellung 773.
Bürettenhalter 51.
Bunsenbrenner, mit Siebaufsatz 349. — Selbstzündender 648.
Butter, Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl 455.
Chemie, Lehrbücher 239, 443.
Chemische Analyse, Neues Verfahren 768.
Chilisalpeter, Analyse 669.
Chinin, Reaktion 353.
Chinone, Absorptionsspektrum 784.
Chlor, Atomgewicht 459. — Nachweis in Benzoësäure 726.
Chlor-Strom, zum Aufschliessen von Erzen 145.
Chloräthyl, Einfluss von feuchtem auf den Siedepunkt des Chloroforms 242.
Chloratindustrie, elektrolytische 45.
Chloroform, Einfluss von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt 242.
Chloroformwasser, Darstellung und Wertbestimmung 661.
Chrom-Aluminium, Analyse 253.
Chronograph 628.
Clintonitphyllit, Aufschluss 339.
Codeinum phosphoricum, Prüfung 728.
Colchicum autumnale, Gehalt der Blüten an Kolchizin 663.
Conchinin, Reaktion 353.
Cortex Granati, Wertbestimmung 727.
Diallag, Aufschluss 339.
Diamine, Identifizierung 141.
Differential-Aräopyknometer 641.
Digitalin, Nachweis 143, 785.
α-Diketone, Absorptionsspektrum 784.
p-Dimethylaminobenzaldehyd, Reaktion mit Harn 403.
Dimethylbenzylkarbinol, Einwirkung von Salpetersäure 786.
Diphenylkarbohydrazid, als Indikator bei der Eisentitration nach der Bichromatmethode 95
Drehungsvermögen, optisch aktiver Körper, Beeinflussung durch anorganische Substanzen 114.
Düngemittel, Bestimmung der Phosphorsäure 273.
Edestin, Löslichkeit in Salzlösungen 735.
Eiernudeln, Nachweis von Eigelb 724. — Prüfung 725.
Eigelb, Nachweis in Margarine und Eiernudeln 724.
Eisen, Bestimmung 526; des Schwefels 53, 782; in Aschen 142; im Aluminium 243; im Zinn 449; des metallischen im ferrum reductum 536; von Arsen 525. — Trennung, von Aluminium, Zink und Chrom 92; von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink 181, 489; von Nickel und Kobalt 562. — Titration mit Diphenylkarbohydrazid als Indikator 95.
Eisenchlorid, als Reagens, auf Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure 351; auf Salizylsäure 352.
Eisenhüttenwesen, Jahrbuch 444.
Eisensulfid, über das lösliche 747.
Eiweiss, Spaltungsprodukte 140. — Nachweis im Harn 404.
Eiweisslösungen, Untersuchung 117.

Kathoden. Form und Material für rotierende 770.
Katzenfleisch. Nachweis im Hackfleisch 719.
Ketohexosen, Reaktion 650.
Kieselsäure, Flüchtigkeit 116. — Abscheidung 407.
Klärmittel, für die Inversions-Polarisation 350.
Knochen, Nachweis von Strychn in 266.
Kobalt, Trennung, von Aluminium, Zink und Chrom 92; von Mangan und Eisen 93, 562; von Eisen 489.
Kochsalz, spezifisches Gewicht der Lösungen 706.
Kodeïn. Nachweis 67. — Bestimmung im Opium 729.
Kohle, stark gekühlte, zur Erzeugung von Luftleere durch Absorption 706.
Kohlenoxyd, Nachweis von Spuren in der Luft 133. — Bestimmung in der Luft 635. — Molekulargewicht 795.
Kohlenoxydgas, Erzeugung eines kontinuierlichen Stromes 775.
Kohlensäure, Bestimmung in Wasser 473. — Flüssige als Lösungsmittel 625.
Kohlensaurer Baryt, Verhalten bei hohen Temperaturen 766.
Kohlensaures Kali, in vegetabilischen Pulvern, Beziehung zum Feinheitsgrad 725.
Kohlensaures Natron, als Urmafs in der Mafsanalyse 523.
Kohlenstoff. Bestimmung 353; im Aluminium 248 — Atomgewicht 795.
Kolchizin, Gehalt in den Blüten von Colchicum autumnale 663.
Kolophonium, Bestimmung neben Fettsäuren 135. — Nachweis im Naphtalin 785.
Konserven, Bestimmung der Salizylsäure 386.
Konservierungsmittel, in Fruchtsäften 364.
Kopaïvabalsam, Untersuchung 66. — Nachweis von Gurjunbalsam 67.
Korkstopfen, luftdichte und säurefeste 120.
Kresolseifenlösung, Wertbestimmung 68.
Kryoskop 626.
Krypton, Isolierung 705.
Kühler, mit Kugelverschluss 711.
Kupfer, Trennung von Wismut 19. — Bestimmung, im Aluminium 245; im Zinn 449.
Kupfer-Aluminium, Analyse 250.
Kupferhaltige Mittel, zur Bekämpfung von Rebenkrankheiten, Untersuchung und Beurteilung 760.
Kupferspiralen, Reduktion für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen 741.
Kupfervitriol, als Mittel zur Bekämpfung von Rebenkrankheiten, Untersuchung 760.
Kurkuma, Nachweis in gepulverter Rhabarberwurzel 727.
Lanthan, Atomgewicht 72, 268.
Laterit, Aufschluss 339.
Lauge, Titerstellung für Stickstoffbestimmungen 772.
Leichtflint. Aufschluss 340.
Leinöl, Viskosität 656.
Leitfähigkeit, des Meerwassers 241.
Leuchtgas, Bestimmung. des Schwefels 636; von Benzoldampf 636.
Lichteinheit, photometrische 629.
Löffelkrautspiritus, Gehalts- und Identitätsprüfung 259.
Lösungen, Demonstration fester 443.
Lösungsmittel 240. — Organische 625.
Luft, Bestimmung des Kohlenoxyds 635. — Entziehung des Stickstoffs 52. — Nachweis von Spuren Kohlenoxyd 133.
Luftpumpen 775. — Schutzvorrichtung für die Kauffmann'sche 625.
Lysin, Stickstoffbestimmung 354.
Magnesia, Tiegel, Röhre, Schiffchen etc. aus reiner 50. — Kalzinierte, zur Veraschung organischer Substanzen 448.
Maisöl, Viskosität 656.
Mandelöl, Viskosität 656. — Untersuchung 662.
Mangan, Trennung, von Aluminium, Zink und Chrom 92; von Eisen 489; von Nickel und Kobalt 562. — Zur Absorption von Stickstoff und Stickstoff enthaltenden Gasen 117. — Bestimmung im Trinkwasser 457.
Margarine, Nachweis von Eigelb 724.
Marmeladen, Untersuchung 361. — Vergärung 390.
Mafsanalyse, Bezeichnungen und Berechnungen 14, 439. — Urmafse für die Titerstellung 522. — Anwendung des Titantrichlorids 631.
Meer, Tiefenmessungen 708.
Meerwasser, elektrische Leitfähigkeit 241.
Melasse-Pyknometer 712.
Messpipette, automatische 646.

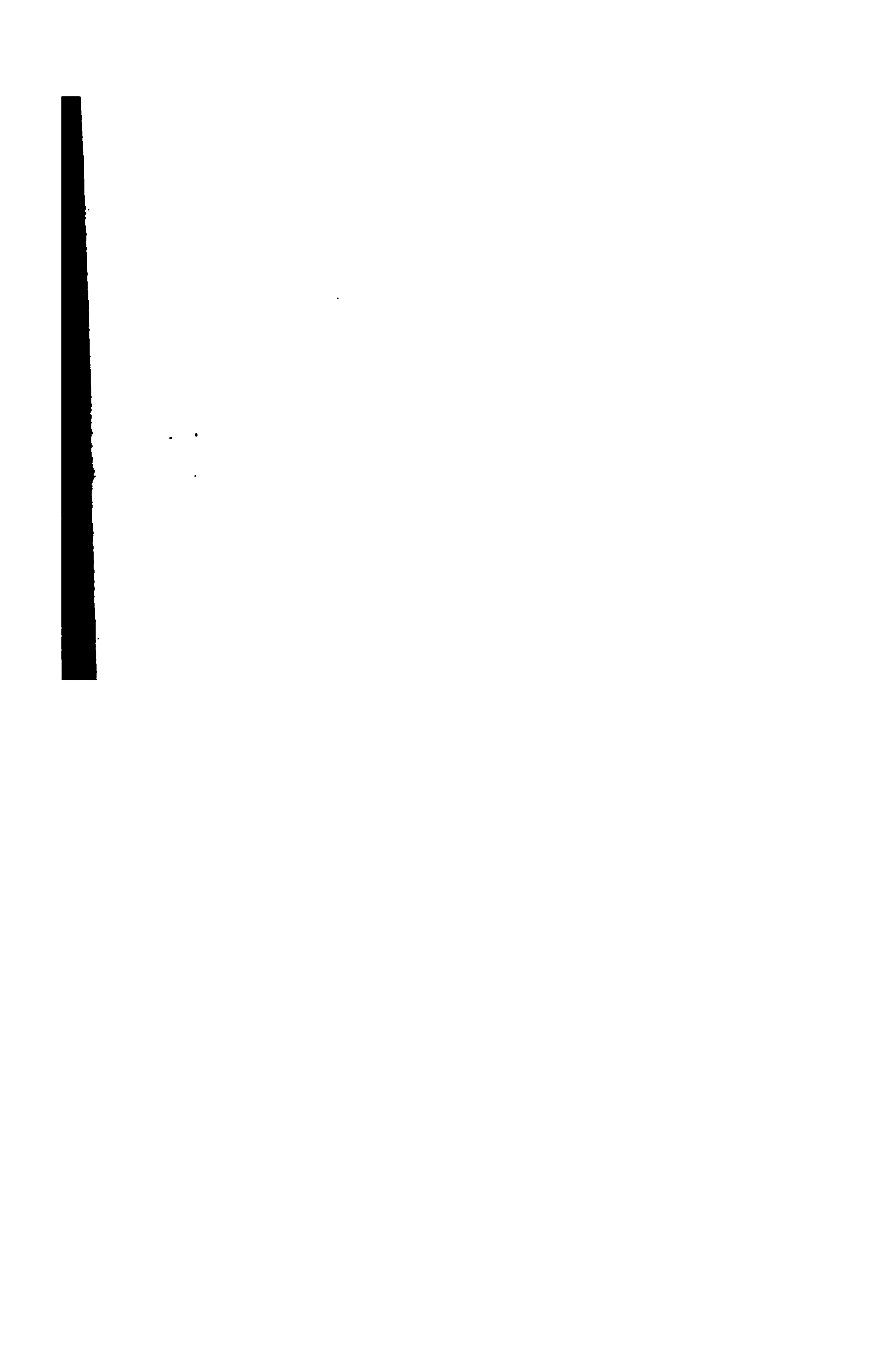
Metalle, der Schwefelammoniumgruppe, Trennung 92. — Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen 703.
Metallgifte, Zerstörung der organischen Substanzen beim Nachweis 143.
Metalloxyde, Reduktion 50.
Metallsulfide, Fällung und Auflösung 621.
Methan, Bestimmung neben Wasserstoff 634.
Methylalkohol, Bestimmung im Formaldehyd 123. — Nachweis von Ameisensäure 535.
Methylfurfurol, und seine Derivate, Farbenreaktion 650.
Methylphenylglukosazon, Abscheidung 534.
Methylphenylhydrazon, Abscheidung 535.
Milch, Untersuchung 128. — Bestimmung von Fett 128. — Nachweis von Formaldehyd 404. — Differenzierung der Marktmilch 723.
Milchzucker, Nachweis 620.
Mineralöle, Nachweis von Harzölen 254.
Mischdünger, Bestimmung des Kalis 315.
Mohnöl, Viskosität 656.
Molekulargewicht, Bestimmung, bei sehr hohen Temperaturen 115; in siedender, konzentrierter Schwefelsäure 441; nach der Dampfstrommethode 442. — Modifikation des Beckmann'schen Siedeapparats 442.
Morphin, Nachweis 67. — Maſsanalytische Bestimmung 653.
Münzstücke, Bestimmung des Feinsilbers in grossen Quantitäten 1.
Nahrungsmittel, Analyse 49. — Nachweis von Borsäure 71. — Bestimmung der Zellulose 141.
Naphtalin, Nachweis von Kolophonium 785.
Natrium, Atomgewicht 459. — Bestimmung und Nachweis im Aluminium 247.
Natriumalkoholat, Bestimmung mit Menthon 46.
Natriumeisensulfid 750.
Natriumkarbonat, als Urtitersubstanz in der Azidimetrie 217.
Natriummonosulfid, als Indikator bei der Glukosebestimmung 123.
Natriumoxalat, als Urtitersubstanz in der Azidimetrie 217.
Natriumsuperoxyd, Analyse 629.
Neon, Isolierung 705.
Nessler's Reagens, Farbenskala zum Arbeiten 640.
Neutralisationspunkt, Festlegung durch Leitfähigkeitsmessung 45.
Nickel, Trennung, von Aluminium, Zink und Chrom 92; von Mangan und Eisen 93, 562; von Eisen 489.
Niederschläge, Auflösung und Ausfällung 708. — Filtration sehr feiner 772.
Nitrat, Bestimmung neben Nitrit 65.
Nitrokörper, Absorptionsspektrum 784.
Nitron, zur Bestimmung, der Salpetersäure 62; von Nitrat neben Nitrit 65.
Nitroprussiate, Verhalten zu Sulfiden 409.
Nouveautés chimiques pour 1905 48.
Obstgelee, Nachweis von Gelatine 392.
Obstkonserven, Untersuchung und Beurteilung 359, 391. — Nachweis von Agar-Agar, Gelose und Gelinose 393.
Obsttrester, Nachweis ausgepresster in Marmeladen 363.
Öle, ätherische, refraktometrische Untersuchung 725.
Ölsamen, Bestimmung des Fetts 112.
Ofen, elektrischer 644.
Olivenöl, Viskosität 656.
Olivin, Aufschluss 339.
Opium, Bestimmung von Kodeïn 729.
Organische Säuren, Isolierung und Trennung 120.
Organische Substanzen, Zerstörung beim Nachweis von Metallgiften 143. — Bestimmung von Halogen 571. — Elementaranalyse 236. — Veraschung 448. — Reduktion von Kupferspiralen für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger 741.
Organische Verbindungen, Elektrochemie 45. — Bestimmung von Phosphor und Arsen 255; von Kohlenstoff und Wasserstoff 353. — Farbe und Absorptionsspektren 784. — Methode zur raschen Elementaranalyse 786. — Bestimmung von Hydroxylgruppen 787.
Orthochinone, Absorptionsspektrum 784.
Oxalsäure, Nachweis durch Eisenchlorid 351. — Titerstellung der Permanganatlösung zur Bestimmung 445.
Oxalsaures Natron, als Urtitersubstanz 523.
Oxyproteïnsäure, Bestimmung im Harn 403.
Palladium, Bestimmung 703. — Natur der schwarzen Lösung 704.

Parachinone, Absorptionsspektrum 784.
Pech, Schmelzpunktbestimmung 458.
Pentosen, Nachweis im Harn 399. — Bestimmung 196.
Permanganatlösung. Titerstellung 649. — Titrationen mit alkalischer 687.
Persulfate, Darstellung 448. — Bestimmung des Sauerstoffs 630.
Perubalsam. Untersuchung 66. — Nachweis von Kopaïva- oder Gurjunbalsam 67.
Pferdefleisch, Nachweis 719; im Hackfleisch 719; in Wurst 719.
Phenol, Bestimmung 50, 70; in Abwassern 552; neben harzartigen Substanzen 664.
Phenole. Bestimmung 793; in Arzneien 257. — Reagens 784. — Reaktion 793.
p-Phenylendiamin, Nachweis in Haarfärbemitteln 134.
Phosphor, Bestimmung. im Phosphoröl 135; in Lösungen 139; im Aluminium 248; in organischen Verbindungen 255. — Löslichkeit in Äther und Benzol 140
Phosphoröl, Bestimmung des Phosphors 135.
Phosphorsäure, Bestimmung 52, 273; in Aschen 142; als Magnesiumpyrophosphat 512.
Photochemische Messungsmethoden, für klimatologische Zwecke 629.
Physikalisch-chemische Tabellen 44.
Physikalische Chemie, Jahrbuch der angewandten 766.
Pilokarpin. Reaktion 353.
Platin, Nachweis 342.
Platinwiderstandsthermometer, Empfindlichkeit 629.
Polarisation, Lehrbuch für die Anwendung der Instrumente 445.
Präparate. Bestimmung löslicher Bestandteile 345.
Präzipitine, zum Nachweis verschiedener Fleischsorten 718.
Précis d'Analyse chimique quantitative 48.
Preisselbeeren, Vergärung 390.
Proteïne. Grenzen der Fällung mit Ammonsulfat bei einigen vegetabilischen 693.
Pulver. vegetabilische. Beziehung des Asche- und Kaliumkarbonatgehaltes zum Feinheitsgrade 725.
Purinbasen, Bestimmung im Harn 401.
Pyridin, Molekulargrösse einiger Salze in demselben 623.
Pyrite, Bestimmung des Schwefels 3[illegible]
Quarz, Gefässe aus geschmolzenem [illegible]
Quecksilber, Bestimmung. in organischen Quecksilberverbindungen 122; in Erzen 453.
Quecksilberchlorid, Bestimmung 537; in Sublimatpastillen 70; in Präparaten und Verbandstoffen 538. 539. — Löslichkeit in Äther 537.
Quecksilberfilter, mit Kompression 70[illegible]
Quecksilberluftpumpe. zwei Formen der Töpler'schen 641.
Quecksilberpräparate. Untersuchung 537.
Quecksilberverbindungen, organische. Bestimmung des Quecksilbers 122.
Quecksilberverschluss, für Heber 119.
Rauchgas. Analyse 345.
Reagenzien. Prüfung der chemischen auf Reinheit 49.
Rebenkrankheiten, Untersuchung der kupfer- und schwefelhaltigen Mittel zur Bekämpfung 760.
Registrierthermometer 773.
Reguliertherniometer 773.
Reichert-Meissl'sche Zahl. Bestimmung 455.
Rektifikationsrohr 119.
Rhabarberwurzel, gepulverte. Nachweis von Kurkuma 727.
Rheostat. für die Elektrolyse 705.
Rhodanwasserstoffsäure, Bestimmung in Abwassern 552.
Rizinusöl, Viskosität 656.
Röhrenglas leicht schmelzbares. Aufschluss 341.
Röntgenröhren. Evakuieren 705.
Rohre, aus reiner Magnesia 50.
Rübe, Quotientenbestimmung 349.
Rübenmelasse, Ermittelung des in Form von Eiweiss enthaltenen Stickstoffes 614.
Rüböl. Viskosität 656.
Saccharimeter. Bestimmung des Hundertpunktes der Ventzke'schen Skala 638.
Saccharose. Nachweis 620.
Säuren, organische. Isolierung und Trennung 120. — Verhältnis zu Basen in tierischen Flüssigkeiten 142. — Bestimmung der freien im Zitronensaft 378. — Apparat zur Bestimmung der flüchtigen im Wein 755.

Salizylsäure, Nachweis 352. — Bestimmung, im Himbeersirup 360; in Fruchtsäften, Konserven, Wein und Bier 386. — Als Konservierungsmittel 386.
Salpetersäure, Bestimmung, mit Nitron 62; neben Hydroxylamin und Ammoniak 527; in gerichtlichen Fällen 667. — Einwirkung auf tertiäre Alkohole 786.
Salpetrige Säure, Bestimmung 691.
Salze, Elektrolyse geschmolzener 45 — Etude générale des sels 240. — Molekulargrösse einiger in Pyridin 623.
Samarium, Atomgewicht 268.
Santonin, Identitätsreaktion 663.
Saponin, Nachweis in Brauselimonaden 387.
Sauerstoff, Bestimmung in Persulfaten 630.
Saugtrichter, mit gespanntem Filter 711. — Mit lose eingelegter Filterplatte 773.
Scheidetrichter, mit Bürette für Fett- und Seifenanalysen 118. — Ersatz kleiner 774.
Schiedsanalysen, über 103.
Schiefer, quarzitischer, Aufschluss 339.
Schiffchen, aus reiner Magnesia 50.
Schlämmprodukte, Klassifikation 66.
Schmalzöl, Viskosität 656.
Schmelzpunkt, der starren Elemente, Beziehung zum Ausdehnungskoëffizienten 621.
Schmelzröhrchenhalter 710.
Schokoladenmehl, Untersuchung 132.
Schüttelhülse, zur Azidbutyrometrie 648.
Schwefel, Bestimmung, in Pyriten 31; in Eisen und Stahl 53, 782; im Aluminium 248; im Senföl 261; im Leuchtgas 636. — Als Mittel gegen Rebenkrankheiten, Untersuchung 760.
Schwefeldioxyd, des Leuchtgases, Einfluss auf die Bestimmung des Glühverlustes im Zement 600.
Schwefelhaltige Mittel, zur Bekämpfung von Rebenkrankheiten, Untersuchung und Beurteilung 760.
Schwefelsäure, Bestimmung kleiner Mengen, namentlich in Wassern 573. — Fällung durch Chlorbaryum bei Gegenwart störender Substanzen 714. — Bestimmung, nach der Benzidinmethode 776; im Trinkwasser 781.
Schwefelverbindungen, Aufschliessung 145.
Schwefelwasserstoff, Entwickelungsapparat 99. — Jodometrische Bestimmung 541.
Schweflige Säure, Bestimmung im Hackfleisch 127.
Seifen, Scheidetrichter mit Bürette zur Analyse 118.
Semen strophanti, Wertbestimmung 664.
Senf, Untersuchung 262.
Senföle, Untersuchung und Wertbestimmung 258.
Senfpapier, Bestimmung des Senföls 264.
Senfsamen, Wertbestimmung 263.
Senfspiritus, Wertbestimmung 260.
Serizitschiefer, Aufschluss 339.
Serum, Anwendung spezifischer Sera in der Nahrungsmittelchemie 718.
Sesamöl, Viskosität 656.
Sicherheitspipetten 647.
Siedeapparat, Modifikation des Beckmann'schen 442.
Silber, Bestimmung 87; des Feinsilbers in grossen Quantitäten silberner Münzstücke 1. — Nachweis sehr geringer Mengen 667.
Silberperoxyd, als Oxydationsmittel 630.
Silikate, Aufschluss mittels Flusssäure und Salzsäure 332.
Silizium, Bestimmung von Aluminium 243. — Atomgewicht 405.
Sirup, Analysen 373; 396. — Viskosität 373.
Sparbrenner, automatischer 775.
Speisesirup, Analysen 396.
Spindelungsapparat 712.
Spiritus cochleariae, Darstellung und Prüfung 258.
Stärkesirup, Nachweis im Himbeersirup 360, 362, 365, 388. — Bestimmung in eingekochten Beeren und Fruchtmarmeladen 389.
Stahl, Bestimmung, des Schwefels 53; von Arsen 525.
Stickstoff, Herstellung aus der Luft 52. — Absorption durch Mangan 117. — Oxydation in der Hochspannungsflamme 239. — Nachweis im Aluminium 248. — Einfluss von Glassorten auf die Bestimmung nach Kjeldahl 348. — Abänderungen der Bestimmung nach Kjeldahl 353, 651. — Ermittelung des in der Rübenmelasse in Form von Eiweiss vorhandenen 614. — Apparat zum Auffangen 645. — Angreifbarkeit des Glases als Fehlerquelle bei den Be-

stimmungen 649. — Atomgewicht 668, 795. — Titerstellung der Lauge für die Bestimmung 772.
Stickstoff-Stickstoff-Bindung, Analyse von Verbindungen 255.
Stickstoffmetalle, Nachweis 533.
Stilpnomelan, Aufschluss 339.
Strontium, Atomgewicht 730.
Strychnin, Nachweis in den Knochen 266.
Sublimatlösungen, Bestimmung des Quecksilberchlorids 538.
Sublimatpastillen. Bestimmung des Quecksilberchlorids 70, 538.
Sublimatverbandstoffe, Bestimmung des Quecksilberchlorids 539. — Wertbestimmung 539.
Sulfide, Einwirkung auf die Nitroprussiate 499.
Tafelsenf, gefärbter, Nachweis 131.
Tannin, Bestimmung 258.
Tapeten, Bestimmung von Arsen 666.
Technical methods of ore analysis 49.
Technologie, chemische, der Energien 62.
Temperaturen, tiefe, Messung 629. — Bad für konstante niedrige 644. — Erzeugung hoher 769.
Thallium, Bestimmung 525.
Thapsiaharz, Untersuchung 791.
Thermodynamik, technischer Gasreaktionen 44. — Einführung 766.
Thermometerglas 773.
Thermometerkühlung 773.
Tiegel, aus reiner Magnesia 50.
Titan, Bestimmung neben Zirkon 55.
Titan-Aluminium, Analyse 254.
Titantrichlorid. Anwendung in der Maßsanalyse 631.
Ton, Absorption von Wasser 66.
Tonfilter, poröse 773.
Tonkabohnenextrakt. Nachweis im Vanilleextrakt 662.
Triasquarzit, gneisartiger, Aufschluss 339.
Tribromphenolbromid, Bestimmung und Nachweis 59.
Trinkwasser, Bestimmung, des Mangans 457; der Schwefelsäure 781.
Trockenapparat 647.
Ultramikroskop, Anwendung 117.
Umkippthermometer, zur Tiefenmessung im Meere 708.
Urmaße, für Titerstellung 522.
Urometer 604.
Vakua, Herstellung äusserster 705, 706.
Vakuumdestillationen. Erzeugung der Luftleere 795.
Vanilleextrakt. Nachweis von Tonkabohnenextrakt 662.
Verbandwatte. Prüfung 739.
Verbrennung 61.
Verbrennungswärme. Bestimmung mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe [illegible]
Verdampfung, zur Trockene, Apparat 758.
Verzinkung, elektrolytische 45.
Viskosität, der Seifenlösung, als Kennzeichen für die Reinheit der Fette 654.
Wärmemessung 61.
Wasser. Bestimmung, der Salpetersäure mit Nitron 62; der Kohlensäure 47[illegible]; kleiner Mengen Schwefelsäure 573. — Absorption durch Ton 66. — Apparat zur Entnahme aus tiefen Gewässern 349
Wasserstoff, Bestimmung, in organischen Verbindungen 353; neben Methan 634. — Atomgewicht 668, 795. — Entwicklung für den Arsennachweis nach Marsh 767.
Wasserstoffsuperoxyd. Prüfung des technischen 660.
Wein, Bestimmung der Salizylsäure 38[illegible]. — Nachweis, von Fluor 456; von Borsäure 457. — Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure 75[illegible].
Weinsäure, Nachweis durch Eisenchlorid 351. — Bestimmung neben Zitronensäure 374. — Technische Bestimmungen 658.
Werkblei, Probenahme bei silberhaltigem 347.
Wismut, Bestimmung, als Phosphat und Trennung von Kadmium und Kupfer 19; im Zinn 449.
Wolfram, Bestimmung im Aluminium-Wolfram 252.
Wurst, Nachweis von Pferdefleisch 719.
Xenon, Isolierung 705
Ytterbium, Atomgewicht 268.
Yttrium, Atomgewicht 268.
Zellpräparate. Untersuchung 117.
Zellulose, Bestimmung in Nahrungsmitteln und Fäzes 141.
Zement, Einfluss des Schwefeldioxyds des Leuchtgases auf die Bestimmung des Glühverlustes 600.
Zentrifugieren, Wirksamkeit der Reinigung 628.

Zink, Bestimmung und Trennung durch Elektrolyse 56. — Titrierung durch Kaliumferrocyanid 174. — Trennung von Eisen 489. — Herstellung von arsenfreiem 713. — Einfluss auf die Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbaryum 715.
Zinkhydroxyd, als Reagens 51.
Zinkoxyd, Prüfung 776.
Zinn, Untersuchung 449. — Bestimmung, von Kupfer, Blei, Antimon, Eisen, Arsen und Wismut 449; des Zinns 451. — Trennung von Antimon 505.
Zinnbeizen, Bestimmung, der Salpetersäure 527; des Hydroxylamins 530.
Zirkon, Bestimmung neben Titan 55.
Zitronenlimonadeessenzen, Verhalten und Untersuchung 383. — Extraktbestimmung 384.
Zitronensäure, Nachweis 351, 651; im Himbeersaft 374.
Zitronensaft, Aschengehalt 375. — Bestimmung, des Extrakts 376; der freien Säure 378; des Alkohols bei gespritetem oder vergorenem 379; des Glyzerins 380. — Beurteilung 378, 381. — Ammoniakprobe 381.
Zucker, zur Bestimmung mittels Fehling'scher Lösung 88, 745. — Nachweis, sehr geringer Mengen 352; im Harn 397. — Bestimmung 652; im Harn 398.
Zuckerarten, Polyrotation 788.
Zuckerhydrazone, Abscheidung 535.
Zuckersirup, Untersuchung 394.
Zuckersteuer, Änderungen der Ausführungsbestimmungen A. V. u. E. *1*.



Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Der Bundesrat hat in der Sitzung vom 19. Dezember 1905 den nachstehenden Änderungen der Zuckersteuer-Ausführungsbestimmungen (Bundesratsbeschluss vom 18. Juni 1903)[1] die Zustimmung erteilt.

Berlin, den 20. Januar 1906.

Der Reichskanzler.
Im Auftrage: Kühn.

Änderungen der Zuckersteuer-Ausführungsbestimmungen.

III. In der Anlage B ist unter 2 b im Absatz 3 die Formel

$$»Z = \frac{582,98 \, . \, Cu - J \, . \, F_2}{0,9491 \, . \, F_1 + 0,3266 \, . \, F_2}«$$

zu ersetzen durch

$$»Z = \frac{584,06 \, . \, Cu - J \, . \, F_2}{0,9491 \, . \, F_1 + 0,3266 \, . \, F_2}«.$$

IV. 1. In Anlage D § 1 ist die Bestimmung unter C wie folgt zu fassen:

»C zuckerhaltige Flüssigkeiten, als
a) versüsste Trinkbranntweine,
b) mit Zucker eingekochte alkoholhaltige oder alkoholfreie Fruchtsäfte (Fruchtsirupe)«:

2. In Anlage E ist unter C das Wort »alkoholhaltige« in der Überschrift zu streichen und im Wortlaute zwischen »der« und »Alkohol« einzuschalten:

»etwa vorhandene«.

V. In Anlage D unter Ziffer I ist

1. im § 1 lit. Bb die Parenthese zu »Dragees« wie folgt zu fassen:

»überzuckerte oder mit zuckerhaltigen Stoffen überzogene Samen, Kerne sowie sonstige Bonbonmassen jeglicher Art, auch mit Flüssigkeiten, mit oder ohne Zusatz von Mehl«;

[1]) Diese Zeitschrift 42, A. V. u. E. 33.

2. im § 3 Absatz 2 statt »den in § 1 unter Ba und h« zu setzen »Fondants — Be des § 1 — und bei den daselbst unter B, a, b, d und h«.
3. Im Eingange des zweiten Satzes von § 16 Absatz 2 werden die Worte »Wenn bei der Herstellung auch Stärkezucker Verwendung gefunden hat« ersetzt durch:
   »Für Früchte, bei deren Herstellung auch Stärkezucker Verwendung gefunden hat, sowie für stärkezuckerhaltige Dragees, Schaumwaren und Fondants (§ 1 Bb, d, e und h)«.

VI. In Anlage E
1. unter Bb die Überschrift wie folgt zu fassen:
   »Dragees (überzuckerte oder mit zuckerhaltigen Stoffen überzogene Samen, Kerne sowie sonstige Bonbonmassen jeglicher Art, auch mit Flüssigkeiten, mit oder ohne Zusatz von Mehl«.
2. unter Bb statt: »Dragees werden«, zu sagen:
   »Unlösliche Stoffe enthaltende Dragees werden«.

VII. In Anlage D unter Ziffer I, § 1 B, f hinter: »(Zucker mit zerquetschten Mandeln)«, einzuschalten:
   »auch Nussmasse (Zucker mit zerquetschten Nüssen)«.

Amtliche Verordnungen und Erlasse.

Anweisung zur chemischen Untersuchung von Baumöl.[1])

Reines Baumöl ist eine farblose bis goldgelbe, bisweilen auch durch Chlorophyll grün gefärbte Flüssigkeit. Bei etwa 10° C. beginnt es sich zu trüben und erstarrt bei 0° C. zu einer salbenartigen Masse. Es zeigt einen eigentümlichen schwachen Geruch und Geschmack.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts geschieht bei 15° C. mit Hilfe einer Westphal'schen Wage. Das spezifische Gewicht des Baumöls liegt zwischen 0,913 und 0,919.

2. Bestimmung des Brechungsvermögens.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens erfolgt mit dem Butterrefraktometer der Firma Karl Zeiss, optische Werkstätte in Jena, bei einer Wärme von 25° C. Über Einrichtung und Gebrauch des Refraktometers gibt die jedem Instrumente beigegebene Gebrauchsanweisung nähere Auskunft. Baumöl zeigt bei 25° C. eine Refraktionszahl von 62 bis 63.

3. Bestimmung der Jodzahl nach v. Hübl.

a) Erforderliche Lösungen.

1. v. Hübl'sche Jodlösung. Es werden einerseits 25 *g* Jod, anderseits 30 *g* Quecksilberchlorid in je 500 *cc* fuselfreiem Branntwein mit einem Weingeistgehalte von 95 Raumteilen oder 92,4 Gewichsteilen in 100 gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und beide Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen erfolgt zu gleichen Raumteilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche stattfinden.

2. Natriumthiosulfatlösung. Sie enthält im Liter etwa 25 *g* des Salzes. Man löst 3,8662 *g* wiederholt umkristallisiertes und völlig wasserfreies Kaliumbichromat zu 1 *l* auf. Ferner gibt man 15 *cc* einer

[1]) Anleitung für die Zollabfertigung, 1906, III, 20.

Jodkaliumlösung mit einem Gehalte von 10 Gewichtsteilen in 100, in ein dünnwandiges Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen von etwa 250 *cc* Raumgehalt, säuert die Lösung mit 5 *cc* konzentrierter Salzsäure an und verdünnt sie mit 100 *cc* Wasser. Unter stärkerem Umschütteln gibt man alsdann 20 *cc* der Kaliumbichromatlösung hinzu. Jeder Kubikzentimeter dieser Lösung macht genau 0,01 *g* Jod frei. Man lässt nun unter Umschütteln von der Natriumthiosulfatlösung zufliessen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung hinzu und lässt unter jeweiligem kräftigem Schütteln noch so viel Natriumthiosulfatlösung vorsichtig zufliessen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt. Die Kaliumbichromatlösung lässt sich lange unverändert aufbewahren und ist stets zur Nachprüfung des Gehalts der Natriumthiosulfatlösung, welcher besonders im Sommer öfters neu festzustellen ist, vorrätig zu halten.

Zum Abmessen der Jod- und Thiosulfatlösungen sind genau eingeteilte Messgefässe (Pipetten oder Büretten), und zwar für jede Lösung stets das gleiche Messgerät zu verwenden.

Berechnung: Da 20 *cc* der Kaliumbichromatlösung 0,2 *g* Jod freimachen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Zahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wieviel Jod 1 *cc* Natriumthiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.

3. **Chloroform**; am besten eigens gereinigt.

4. **Wässerige Jodkaliumlösung** mit einem Gehalte von 10 Gewichtsteilen Jodkalium in 100.

5. **Stärkelösung.** Man erhitzt 1 bis 2 *g* löslicher Stärke in etwas destilliertem Wasser. Die Lösung braucht nicht filtriert zu werden. Einige Tropfen der Lösung genügen für jede Bestimmung.

b) Ausführung der Bestimmung der Jodzahl.

Man bringt 0,3 bis 0,4 *g* Baumöl in ein Kölbchen der vorstehend in Ziffer 3 a 2 beschriebenen Art, löst das Öl in 15 *cc* Chloroform und lässt 30 *cc* Jodlösung (siehe vorstehende Ziffer 3 a 1) zufliessen, wobei man das Messgefäss (Pipette oder Bürette) bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch Jodlösung hinzugeben. Die Jodmenge muss so gross sein, dass noch nach 3 bis 4 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung beendet. Die Versuche sind bei 15 bis 18° C. anzustellen; die Einwirkung unmittelbaren Sonnenlichts ist zu vermeiden.

Man versetzt dann die Mischung mit 15 *cc* Jodkaliumlösung (siehe vorstehende Ziffer 3 a 4), schwenkt um und fügt 100 *cc* Wasser hinzu.

Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Jodkalium ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium beseitigen. Man lässt nun unter oftmaligem Schütteln so lange Natriumthiosulfatlösung zufliessen, bis die wässerige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titriert. Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, das ist ein solcher ohne Anwendung eines fetten Öles zur Prüfung der Reinheit der Reagenzien, namentlich auch des Chloroforms, und zur Feststellung des Gehalts der Jodlösung zu verbinden.

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nötige Verbrauch in Abzug zu bringen. Man berechnet aus den Versuchsergebnissen, wie viel Gramm Jod von 100 *g* Baumöl aufgenommen worden sind, und erhält so die Hübl'sche Jodzahl des Baumöls.

Die Jodzahl reinen Baumöls liegt zwischen 79 und 88.

4. Elaïdinprobe.

10 *g* Baumöl werden in ein Probierröhrchen gebracht und 5 *cc* Salpetersäure von der Dichte 1,40 hinzugesetzt. Nachdem man 2 Minuten lang geschüttelt hat, wird 1 *g* Quecksilber hinzugefügt und dieses durch starkes Schütteln gelöst. Sodann lässt man die Mischung etwa $^1/_2$ Stunde stehen. Reines Baumöl gibt dann eine farblose oder schwach gelb gefärbte, feste Masse.

5. Prüfung auf Baumwollsamenöl.

5 *cc* werden mit der gleichen Raummenge Amylalkohol und 5 *cc* einer Lösung von 1 Gewichtsteil Schwefel in 99 Gewichtsteilen Schwefelkohlenstoff in einem weiten, mit Korkverschluss und weitem Steigrohre versehenen Reagenzglas etwa $^1/_4$ Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Tritt eine Färbung nicht ein, so setzt man nochmals 5 *cc* der Lösung des Schwefels hinzu und erhitzt von neuem $^1/_4$ Stunde lang. Eine deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit ist durch die Gegenwart von Baumwollsamenöl bedingt.

6. Prüfung auf Sesamöl.

5 *cc* des Baumöls werden mit 0,1 *cc* einer weingeistigen Furfurollösung (1 Raumteil farbloses Furfurol in 100 Raumteilen reinem Weingeist) gelöst und mit 10 *cc* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 mindestens $^1/_2$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende Rotfärbung zeigt, so kann die Gegenwart von Sesamöl angenommen werden.

7. Prüfung auf Erdnussöl.

Zur Prüfung auf Erdnussöl wird das Baumöl (10 *g*) verseift, und aus der erhaltenen Seife werden die Fettsäuren durch Salzsäure abge-

schieden. Die ausgeschiedenen Fettsäuren werden [illegible] [illegible] mit einem Weingeistgehalte von 90 Gewichtsteilen [illegible] [illegible] und mit Bleizucker gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird [illegible] behandelt und das hinterbleibende, in Äther nicht [illegible] [illegible] Bleisalze durch Salzsäure zerlegt. Durch wiederholtes Umkristallisieren der so erhaltenen Säuren aus heissem Weingeiste wird [illegible] [illegible] abscheidende Arachinsäure gewonnen und ihr Schmelzpunkt [illegible] Reine Arachinsäure schmilzt bei 75 .

Technische Erläuterungen zu der Anweisung zur chemischen Untersuchung von Baumöl.[1]

Die hauptsächlichsten Verfälschungen, die bei Baumöl [illegible] beobachtet worden sind, bestehen in Zusätzen von [illegible] Sesamöl und Erdnussöl. Auch andere, trocknende und nicht [illegible] Öle kommen in Frage. Ihr Nachweis wird dadurch erschwert [illegible] die Eigenschaften des Baumöls abhängig sind von der Abstammung [illegible] der Art der Gewinnung des Öles und daher Schwankungen unterliegen. Ferner kommt in Betracht, dass die Prüfungen, die zur Erkennung [illegible] dem Baumöl möglicherweise zugesetzten Öle dienen, keineswegs immer mit voller Sicherheit diese Öle erkennen lassen. Daher ist auch eine grosse Anzahl von Prüfungen für das Baumöl vorgeschlagen worden, von denen einige sich nicht als brauchbar erwiesen haben, von den andern aber im allgemeinen keine für sich allein als ausreichend für die Erkennung der Reinheit dieses Öles angesehen werden kann. Die Untersuchung des Baumöles kann deswegen nur so bewirkt werden, dass mehrere Prüfungen ausgeführt werden und ihr Gesamtergebnis festgestellt wird.

In bezug auf die Auswahl dieser Prüfungsvorschriften sind verschiedene Vorschläge gemacht worden.

Die „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich“, Heft 1, Seite 108, führen folgende Prüfungen als zweckmäſsig an:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts,
2. Bestimmung des Brechungsexponenten durch das Refraktometer.
3. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren.
4. Bestimmung der v. Hübl'schen Jodzahl.
5. Elaïdinprobe,
6. Prüfung auf die einzelnen etwa zur Verfälschung des Olivenöls dienenden Öle.

[1] Anleitung für die Zollabfertigung, Anlage zu Teil III, 20.) (Gutachten der Technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamts.)

Das »Schweizerische Lebensmittelbuch« (1899), Seite 35, schreibt in gleicher Weise die zu 1, 2, 4 und 6 angeführten Prüfungen vor.

In den von dem »Institut Impérial Technique de Pétersbourg« herausgegebenen »Conclusions de la Commission instituée pour l'unification des méthodes d'analyse de l'Huile d'Olive, Mission Milliau 1899 bis 1900« wird auf Grund eines von dem »Directeur du laboratoire d'Essais Techniques du Ministère de l'Agriculture à Marseille« erstatteten Berichts vorgeschlagen, zu unterscheiden:

I. zwischen denjenigen Prüfungen, welche stets auszuführen sind (méthodes obligatoires), und zwar:
   1. Bestimmung des spezifischen Gewichts,
   2. Bestimmung des Erstarrungspunktes,
   3. Elaïdinprobe,
   4. Bestimmung des Säuregrades,
   5. Bestimmung der Koettstorfer'schen Verseifungszahl,
   6. Bestimmung der v. Hübl'schen Jodzahl,

und

II. denjenigen Prüfungen, welche in besonderen Fällen, bei wissenschaftlichen Untersuchungen, bei der Untersuchung verdächtiger oder zweifelhafter Proben vorzunehmen sind, nämlich:
   1. Verhalten beim Erhitzen mit Schwefelsäure,
   2. Löslichkeit in Weingeist,
   3. Schmelzpunkt der Fettsäuren,
   4. der Gehalt (»le titre«),
   5. Absorptionskoëffizient der unlöslichen Säuren in Wasser,
   6. Prüfung auf Baumwollsamenöl nach dem Verfahren Milliau,
   7. Prüfung auf Sesamöl mit Hilfe der Baudouin'schen Reaktion, nach dem Verfahren von Milliau.
   8. Prüfung auf Erdnussöl nach dem Verfahren von Renard.

Der erwähnte Bericht kommt zu dem Schlusse, dass die bereits von den staatlichen Untersuchungsanstalten in Frankreich und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika angenommenen Prüfungsvorschriften auch den in Russland zu treffenden Mafsnahmen zu Grunde zu legen und nur in einigen Punkten den besonderen russischen Verhältnissen anzupassen seien.

Übereinstimmend wird in allen Vorschlägen die Bestimmung der Jodzahl als besonders wichtig bezeichnet.

Im übrigen erschien für den vorliegenden Zweck nötig, die Zahl der vorzunehmenden Prüfungen zu beschränken, zumal ein Teil der von der russischen Kommission vorgeschlagenen, vorstehend erwähnten Verfahren nur in besonderen Fällen für bestimmte Verwendungszwecke des Baumöls in Betracht kommt. Ebenso erschien auch entbehrlich, ausser den vorgeschlagenen Prüfungen auf trocknende Öle (Elaïdinprobe), auf Baumwollsamenöl, Sesamöl und Erdnussöl auch noch besondere Prü-

[illegible] auf andere Öle [illegible]. Sie [illegible] zur Verfälschung [illegible] Baumöls dienen können, und auf sie wird in einem von L. M. Tolman und L. S. Munson erstatteten Bericht (Olive Oil and its Substitutes. U. S. Department of Agriculture. Bureau of Chemistry Bulletin No. 77. Washington. 1903) Rücksicht genommen [illegible].

Schwierig ist die Festsetzung der Zahlenwerte, welche bei den einzelnen Prüfungen noch als für reines Baumöl zulässig angesehen werden sollen. Die in der Anweisung vorgeschlagenen Zahlen sind, soweit dies möglich war, so gewählt worden, dass sie nicht eine zu enge Begrenzung bedingen, andererseits aber auch nicht der Verfälschung des Baumöles Vorschub leisten.

Von diesen Gesichtspunkten aus sind die folgenden Untersuchungen für die Prüfung des Baumöls vorgeschrieben:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichts.
2. Bestimmung des Brechungsvermögens.
3. Bestimmung der Jodzahl nach v. Hübl.
4. Elaidinprobe.
5. Prüfung auf Baumwollsamenöl.
6. Prüfung auf Sesamöl.
7. Prüfung auf Erdnussöl.

Zu diesen Vorschriften sind im einzelnen noch folgende Bemerkungen zu machen.

1. Das spezifische Gewicht.

Über das spezifische Gewicht des Baumöls liegt eine grosse Anzahl von Beobachtungen vor. De Negri und Fabris[1]) fanden bei 70 Proben von italienischem Baumöl das spezifische Gewicht zwischen 0,9160 und 0,9180; Tolman und Munson[2]) bei 18 Proben italienischen Baumöls die entsprechenden Werte zwischen 0.9155 und 0.9180. Nach Milliau[3]) lag das spezifische Gewicht französischen Baumöls zwischen 0.9169 und 0.9172, dasjenige tunesischen Öls[4]) zwischen 0,9140 und 0,9196. Nach Colby[5]) zeigten kalifornische Baumöle ein spezifisches Gewicht von 0,9140 bis 0,9185. An 33 Proben gleichfalls von kalifornischem Baumöl bestimmten Tolman und Munson[2]) das spezifische Gewicht als zwischen 0,9162 und 0,9180 liegend; Blasdale[6]) beobachtete an 11 Proben von kalifornischem Öl das spezifische Gewicht zwischen 0,9161 und 0,9174. Die »Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich«

[1]) Annali del Lab. chim. centr. delle Gabelle. vol. I, Gli Olii pt. I, S. 38.
[2]) Olive Oil and its Substitutes. U. S. Departement of Agriculture. Bureau of Chemistry, Bulletin No. 77 (1903).
[3]) Bull. du Ministère de l'Agriculture 1895, S. 189.
[4]) Milliau, Bertainchand et Malet, Bull. du l'Agriculture et commerce de Tunis: „Rapport sur les huiles d'olive de Tunisie", 1900.
[5]) California Agr. Expt. Stat. Report, 1897/98, S. 169.

enthalten über das spezifische Gewicht des Baumöls keine Angaben. Der Entwurf des »Codex alimentarius austriacus« führt an, dass das spezifische Gewicht des Baumöls bei 15° zwischen 0,9150 und 0,9175 liegt. In dem »Schweizerischen Lebensmittelbuch« (zweite revidierte Auflage (Bern 1905), zweiter Abschnitt, S. 37) wird das spezifische Gewicht bei 15° als zwischen 0,916 und 0,918 liegend angegeben. In einem von dem »Institut Impérial Technique de Pétersbourg« erstatteten Bericht (Conclusions de la commission instituée pour l'unification des méthodes d'analyse de l'huile d'olive. Mission Milliau 1899—1900) werden als Grenzen des spezifischen Gewichts für das zu Speisezwecken bestimmte Baumöl die Werte 0,914 bis 0,918, für andere Baumöle 0,913 bis 0,919 und auch noch höher angeführt. In Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, vierte Auflage (1903), S. 686 heisst es, dass das spezifische Gewicht des reinen Baumöls bei 15° 0,914 bis 0,917 ist, bei heissgepressten Baumölen aber, die mehr Palmitin enthalten, bis 0,920, ja selbst bis 0,925 steigt (vergleiche Lewkowitsch. Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse (1905), II. Band, S. 198). Durch die Anwesenheit freier Fettsäuren wird das spezifische Gewicht erniedrigt. So zeigte nach Untersuchungen von Zammit[1]) ein Baumöl mit 12 vom Hundert freier Säure das spezifische Gewicht 0,9147, ein solches mit 20 vom Hundert das spezifische Gewicht 0,9132 usw. Dahingegen wird das spezifische Gewicht des Baumöls durch Zusatz verschiedener anderer Öle mit einem höheren spezifischen Gewicht wie Baumwollsamenöl (0,9230), Mohnöl (0,924) oder Sesamöl (0,9225) erhöht, während die Öle mit niedrigerem spezifischen Gewicht, wie Erdnussöl (0,916) oder Rüböl (0,9142), einen solchen Einfluss nicht ausüben. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ist daher für die Entscheidung über die Reinheit des Baumöls allein nicht massgebend, sie kann aber auf die Möglichkeit einer Verfälschung mit den zuerst angeführten Ölen hinweisen. Nach dem Vorschlag der oben erwähnten Petersburger Kommission wird die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Baumöls zweckmäfsig mit der Westphal'schen Wage und auf Wasser von 15° als Einheit bezogen ausgeführt.

2. Das Brechungsvermögen.

Über das Brechungsvermögen des Baumöls ist eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt. Leone und Longi[2]) haben zuerst versucht, Verfälschungen des Baumöls mit Baumwollsamenöl oder Sesamöl durch Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens nachzuweisen. Oliveri[3]) untersuchte 106 Proben von Baumöl mit dem Oleorefraktometer von Amagat und Jean. Ferner liegen Untersuchungen von Beckurts

[1]) Rev. Int. Fals. Alim. 1899, 12, 84.

[2]) Vergl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Auflage, S. 689.

[3]) Ebenda S. 503.

und Seiler[1]) über das Brechungsvermögen des Baumöls bei verschiedenen Wärmegraden unter Benutzung des Zeiss'schen Butterrefraktometers vor. Endlich haben auch Tolmann und Munson[2]) italienische (18 Proben) und kalifornische Baumöle (42 Proben), Blasdale[3]) 11 kalifornische und Colby[3]) gleichfalls kalifornische Baumöle auf ihr Brechungsvermögen mit dem Zeiss'schen Butterrefraktometer untersucht. Diese Beobachtungen wurden teils bei 15,5°, teils bei 25 und 30° ausgeführt. Die Untersuchungen ergaben, dass das Baumöl von den pflanzlichen Ölen den kleinsten Brechungsexponenten besitzt. So sind bei 15° die Brechungsexponenten des Baumwollsamenöls 1,4752, des Rüböls 1,4732, des Sesamöls 1,4748. Die Brechungsexponenten der oben angeführten Baumöle verschiedenen Ursprungs waren dagegen folgende: italienische Öle 1,4703 bis 1,4713; kalifornische Öle 1,4703 bis 1,4718; 1,4710 bis 1,4716 und 1,4689 bis 1,4717. Die »Vereinbarungen usw. für das Deutsche Reich« enthalten keine Angabe über das Brechungsvermögen des Baumöls. Der Entwurf des »Codex alimentarius austriacus« gibt das Brechungsvermögen des Baumöls bei 25° in den willkürlichen Graden des Zeiss'schen Butterrefraktometers zu 62 bis 62,5 an. Nach dem »Schweizerischen Lebensmittelbuch«, zweite revidierte Auflage (1905), II. Abschnitt, S. 37, ist dieser Wert bei 40° gleich 53—55 (Baumwollsamenöl 58—59, Erdnussöl 55, Mohnöl 63, Sesamöl 59—60). Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Auflage, S. 689, gibt für 25° den Wert 62,0 bis 62,8 (Baumwollsamenöl 67,6—69,4, Erdnussöl 65,8—67,5, Mohnöl 72—77, Sesamöl 67,0—68,2) an. Da der Brechungsexponent (im Mittel bei 15° = 1,4698) in den Bereich des Zeiss'schen Butterrefraktometers fällt und dieser Apparat immer mehr Anwendung bei der Untersuchung der Fette und Öle gefunden hat, so wird das Brechungsvermögen des Baumöls zweckmäfsig mit diesem Apparat bestimmt. Nach den »Vereinbarungen usw. für das Deutsche Reich«, Heft I, S. 84, soll man bei Ölen als Vergleichstemperatur 25° wählen und das Brechungsvermögen in Teilen der willkürlichen Skala des Zeiss'schen Butterrefraktometers angeben. Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich, dass die Bestimmung des Brechungsvermögens ähnlich wie die Bestimmung des spezifischen Gewichts für die Entscheidung über die Reinheit des Baumöls allein nicht mafsgebend ist, sie kann aber auf die Möglichkeit einer Verfälschung mit anderen Ölen hinweisen.

3. Die nach dem Verfahren von v. Hübl bestimmte Jodzahl.

Für die Beurteilung der Reinheit des Baumöls ist die Bestimmung der Jodzahl von besonderer Bedeutung. Die »Vereinbarungen usw für das Deutsche Reich« sagen in bezug hierauf:

---

[1]) Ebenda S. 503.
[2]) Olive Oil and its Substitutes, S. 15.
[3]) Ebenda S. 17.

»Die Jodzahl reinen Olivenöls schwankt im allgemeinen zwischen 79,5 und 88,0. Da die zur Verfälschung dienenden Öle eine mehr oder minder erheblich höhere Jodzahl haben, so werden Verfälschungen durch eine erhöhte Jodzahl (über 88) erkannt.«

In dem Entwurf des Codex alimentarius austriacus heisst es in bezug hierauf, dass die Jodzahl zwischen 79 und 90 liegen muss; die häufigsten Werte seien 82 bis 85. Starke Beimischungen von Sesamöl sollen auch die Jodzahl beträchtlich erhöhen; ebenso erhöht ein Zusatz von Baumwollsamenöl die Jodzahl, während das Erdnussöl in dieser Hinsicht nur einen geringen Einfluss ausübt. Das »Schweizerische Lebensmittelbuch«, zweite revidierte Auflage, zweiter Abschnitt, S. 37, gibt 79 bis 88 als Jodzahl des Baumöls an. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Auflage (1903), sagt, dass die Jodzahl ein ausgezeichnetes Mittel gibt, um reines Baumöl zu erkennen, da fast alle zur Verfälschung gebrauchten Öle höhere Jodzahlen zeigen. Nach v. Hübl lagen die Jodzahlen von 20 Proben Baumöl zwischen 81,6 und 84,5; nach de Negri und Fabris wurde die höchste Jodzahl von 203 Baumölproben bei 88 gefunden. Auch Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse (1905), Band II, S. 199, bezeichnet die Bestimmung der Jodzahl des Baumöls als das wichtigste und wertvollste Mittel für die Entdeckung von Verfälschungen; nach ihm soll reines Baumöl in der Regel eine zwischen 81,6 und 84,5 liegende Jodzahl haben. Jedoch macht Lewkowitsch gleichzeitig darauf aufmerksam, dass sich auch unzweifelhaft echte Öle mit einer höheren Jodzahl finden. Diese Fälle seien indessen Ausnahmen, und man tue stets gut, ein Baumöl mit einer höheren Jodzahl als 85 als verdächtig anzusehen.

Weniger günstig äussern sich Tolman und Munson in ihrer Arbeit: »Olive Oil and its Substitutes«. Indem sie auf Grund der Untersuchung zahlreicher Proben von Baumöl verschiedenen Ursprungs (italienische, französische, tunesische, kalifornische Baumöle) feststellen, dass die Jodzahl erheblich schwankt, und zwar etwa zwischen 78 und 90, kommen die Verfasser zu dem Schluss, dass die Bestimmung der Jodzahl nur in Fällen stärkerer Verfälschung sichere Schlüsse zulasse.

Dahingegen bezeichnet die »Commission instituée pour l'unification des méthodes d'analyse de l'huile d'Olive« die Bestimmung der Jodzahl des Baumöls wieder als die wichtigste Prüfung und hält auch daran fest, nicht, wie dies vorgeschlagen worden ist, die Jodzahl der aus dem Baumöl ausgeschiedenen Fettsäuren, sondern vielmehr die des Öles selbst zu bestimmen, zumal die Untersuchung bei Befolgung jenes Vorschlages erheblich mehr Zeit in Anspruch nehmen würde.

Aus dem Vorstehenden dürfte sich ergeben, dass die Bestimmung der Jodzahl des Baumöls für die Beurteilung seiner Reinheit nicht entbehrt werden kann, dass aber auch diese Prüfung eben so wenig wie

die anderen vorgeschriebenen Verfahren allein für eine Entscheidung mafsgebend ist. Wenn daher ein Baumöl mit einer höheren Jodzahl gefunden wird, so wird man daraufhin allein das Öl noch nicht als verfälscht bezeichnen können, sondern auch noch das Ergebnis der anderen Prüfungen zu Rate ziehen müssen.

Bemerkt sei noch, dass unter den zahlreichen, für die Bestimmung der Jodzahl von Fetten und Ölen gegebenen Vorschriften für die Untersuchung der Baumöle diejenige gewählt worden ist, welche auch für die Untersuchung anderer Fette und Öle, nämlich des Butterfettes, des Margarinefettes, des Schweineschmalzes und anderer Speisefette und Öle (Zentralblatt für das Deutsche Reich, 1898, S. 201 ff.), sowie für die Untersuchung des Kakaofettes (Zentralblatt für das Deutsche Reich, 1903, S. 429) für das Deutsche Reich vorgeschrieben ist.

4. Die Elaïdinprobe.

Die Elaïdinprobe beruht bekanntlich darauf, dass die nicht trocknende Glyzeride der Ölsäure enthaltenden Öle durch salpetrige Säure in festes Elaïdin umgewandelt werden, während die trocknenden Öle, welche Glyzeride der Linolsäure enthalten, beim Behandeln mit salpetriger Säure mehr oder weniger flüssig verbleiben. Da auch Verfälschungen des zu den trocknenden Ölen zu rechnenden Baumöls mit nicht trocknenden Ölen vorkommen können, und deren Anwesenheit nicht immer mit Sicherheit durch die anderen vorgeschriebenen Prüfungen allein erkannt wird, so ist es zweckmäfsig, auch die Elaïdinprobe auszuführen. Allerdings darf ihre Bedeutung nicht überschätzt werden. Die »Vereinbarungen usw. für das Deutsche Reich« sagen in Heft I. S. 108:

> »Auch die Elaïdinprobe sowie die Salpetersäureprobe können bei gröberen Verfälschungen als Vorproben gute Dienste leisten.«

Aber auch der Entwurf des Codex alimentarius austriacus und der Bericht der »Commission instituée pour l'unification des méthodes d'analyse de l'huile d'Olive« führen die Elaïdinprobe auf. Von den verschiedenen für diese Prüfung in Vorschlag gebrachten Vorschriften ist die auch von der vorstehend genannten Kommission gewählte als einfach ausführbar und vielfach angewandt gewählt worden.

5. Die Prüfung auf Baumwollsamenöl.

Wenn sich auch die Anwesenheit von Baumwollsamenöl in Baumöl bereits in der Erhöhung des spezifischen Gewichts und des Brechungsvermögens bemerkbar machen kann, so war doch erforderlich, noch eine weitere Vorschrift für den Nachweis einer solchen Verfälschung zu geben. Hierfür erschien das Halphen'sche Verfahren als das brauchbarste (vergleiche Lewkowitsch, »Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, II. Band, S. 105). Übrigens ist diese Vorschrift auch in die amtliche Anweisung für die chemische Unter-

suchung von tierischen Fetten auf Baumwollsamenöl aufgenommen worden (Beilage zum Zentralblatt für das Deutsche Reich, 1902, No. 22, S. 1 ff.). Es ist indessen bekannt, dass das Ausbleiben dieser Prüfung noch kein Beweis für die Abwesenheit des Baumwollsamenöls ist, da dieses Öl beim Erhitzen auf 250° die Eigenschaft verliert, mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff in amylalkoholischer Lösung eine Rotfärbung zu geben. Aus diesem Grunde können auch die anderen Prüfungen nicht wohl entbehrt werden.

6. Die Prüfung auf Sesamöl.

Auch das Sesamöl bewirkt wie das Baumwollsamenöl eine Erhöhung des spezifischen Gewichts des Baumöls sowie seines Brechungsvermögens.

Da indessen auch andere Öle diese Änderung der genannten Eigenschaften herbeiführen können, ist es notwendig, noch eine besondere Prüfung auf Sesamöl auszuführen. Von den verschiedenen, hierfür in Frage kommenden Verfahren ist auch jetzt noch immer das Baudouin'sche trotz mancher dagegen geltend gemachter Bedenken in der von Villavecchia und Fabris vorgeschlagenen Form am häufigsten angewandt. (Vergleiche »Vereinbarungen usw. für das Deutsche Reich«, Heft 1, S. 102). Dieses Verfahren ist daher auch in der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen (Zentralblatt für das Deutsche Reich, 1898, S. 201 ff.), sowie in der amtlichen Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten (Zentralblatt für das Deutsche Reich, 1902, No. 22, S 56 ff.) vorgeschrieben. Nach dem Entwurf des Codex alimentarius austriacus dient dieses Verfahren zum qualitativen Nachweis auch geringer Mengen von Sesamöl im Baumöl. Auch das »Schweizerische Lebensmittelbuch«, zweite revidierte Auflage, zweiter Abschnitt, S. 37, schreibt dieses Verfahren vor. Tolman und Munson führen in ihrer Arbeit: »Olive oil and its substitutes«, S. 36, an, dass das Baudouin'sche Verfahren in der nach Villavecchia's Vorschlag abgeänderten Form, wie sie für die Prüfung des Baumöls vorgeschrieben ist, für das Sesamöl charakteristisch und geeignet sei, kleine Mengen des Sesamöls im Betrag von 2 vom Hundert im Baumöl mit Sicherheit nachzuweisen. Ebenso schlägt auch die »Commission instituée pour l'unification des méthodes d'analyse de l'huile d'Olive« in ihrem schon früher erwähnten Bericht die Prüfung auf Sesamöl nach dem Verfahren von Baudouin vor. Das Verfahren lässt auch bei richtiger Ausführung, sofern Sesamöl überhaupt vorhanden ist, über diese Tatsache keinen Zweifel. Die Punkte aber, auf welche es bei der Ausführung dieses Versuches vor allem ankommt, sind in der Arbeit von Kerp: »Über die Baudouin'sche Reaktion«[1]) ausführlich dargelegt worden.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1899, 15, S. 251 ff.

Ausserdem wird gegen die Anwendung dieses Verfahrens für den Nachweis von Sesamöl im Baumöl bisweilen geltend gemacht, dass auch unzweifelhaft reine Baumöle vorkommen, welche mit Furfurol und Salzsäure in weingeistiger Lösung eine Rotfärbung geben. Das »Schweizerische Lebensmittelbuch« sagt a. a. O., S. 25, in bezug hierauf:

»Die Olivenöle von Bari und Tunis können ebenfalls schwache Rotfärbungen geben, die sich indessen in der Nüance von der Sesamölreaktion unterscheiden.«

In der mehrfach erwähnten Arbeit von Tolman und Munson heisst es in bezug hierauf (S. 36):

»Es muss immer berücksichtigt werden, dass einige Olivenöle aus Italien und Tunis ein Verhalten bei dieser Prüfung zeigen, das schwer zu unterscheiden ist, wenn man nicht vergleichende Versuche mit Sesamöl anstellt, wodurch der Unterschied leicht festgestellt werden kann.«

Ferner führt Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 4. Auflage, S. 645, Arbeiten von verschiedenen Forschern an, nach denen Olivenöle von Tunis und Algier, sowie auch manche italienische und dalmatiner Öle bei der Baudouin'schen Prüfung eine rosarote Färbung geben sollen. Endlich sei noch auf das hingewiesen, was Lewkowitsch, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, II. Band (1905), S. 115, über den Baudouin'schen Nachweis des Sesamöls sagt. Es heisst dort S. 115:

»Die letztgenannte Farbenreaktion ist für Sesamöl so ausserordentlich charakteristisch, dass es dadurch mit Sicherheit im Gemisch mit anderen Ölen entdeckt werden kann. Diese Probe . . . ist die einzige Farbenreaktion, die bisher in der Analyse der Öle und Fette als vollständig zuverlässig befunden worden.«

Dann heisst es dort S. 116 weiter:

»Mit Bezug auf Olivenöl sei jedoch bemerkt, dass einige tunesische, algerische und portugiesische (aus dem Dourobezirk), sowie auch einige italienische Olivenöle aus den Provinzen Bari, Brindisi und Lecce eine Farbenreaktion geben, die zu Zweifeln Anlass geben kann«.

Es mag danach zuzugeben sein, dass Baumöle vorkommen können, welche bei der Baudouin'schen Prüfung auf Sesamöl zu Zweifeln Veranlassung geben. Andererseits ist aber eben so wenig daran zu zweifeln, dass Sesamöl zur Verfälschung von Baumöl Verwendung findet. Die Übersicht über die Jahresberichte der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln im Deutschen Reich für das Jahr 1092«, bearbeitet im Kaiserlichen Gesundheitsamt, (1905) führt in dem Abschnitt: »Speisefette und Öle« S. 64 ff., zahlreiche derartige Fälle auf. Unter anderem heisst es dort nach dem Bericht des Städtischen Untersuchungsamts zu Dresden:

»Unter 9 eingelieferten Olivenölproben befanden sich einige, welche durch 10 bis 20 v. H. Sesamöl verfälscht waren«

und ferner nach dem Bericht des staatlichen hygienischen Instituts zu Hamburg:

»Die Oliven- und Speiseöle erwiesen sich der Mehrzahl nach als Verschnitte von Olivenöl und Sesamöl und wurden, sofern sie als Olivenöl verkauft worden waren, beanstandet.«

Eine besondere Prüfung des Baumöls auf Sesamöl kann daher keineswegs entbehrt werden. Unter den hierfür in Frage kommenden Prüfungen muss aber nach dem Vorstehenden auch jetzt noch das Baudouin'sche Verfahren als das brauchbarste erachtet werden. Lewkowitsch sagt sogar a. a. O., S. 116:

»Im Hinblick auf die Zuverlässigkeit der Baudouin'schen Reaktion verlieren alle sogenannten »Modifikationen« und andere Farbenreaktionen, die in grosser Anzahl vorgeschlagen worden sind, ihre praktische Bedeutung. Sie sind deshalb hier übergangen worden.«

Übrigens sei noch darauf hingewiesen, dass es in der zollamtlichen Anweisung zur Prüfung des Baumöls bei der Prüfung auf Sesamöl ausdrücklich heisst:

»Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende Rotfärbung zeigt, so kann die Gegenwart von Sesamöl angenommen werden.«

Danach muss es dem untersuchenden Chemiker überlassen bleiben, im einzelnen Fall zu entscheiden, ob die bei Anwendung des Baudouinschen Verfahrens etwa eintretende Rotfärbung im Zusammenhang mit dem Ergebnis der Bestimmung des spezifischen Gewichts, des Brechungsvermögens und der Jodzahl auf eine Verfälschung des Baumöls durch Sesamöl schliessen lässt, oder ob einer der erwähnten Ausnahmefälle vorliegt, und das Baumöl trotzdem als rein zu erachten ist. Vergleichende Versuche an Proben von reinem Baumöl mit einem Zusatz von Sesamöl, auch die Anwendung des von manchen Seiten empfohlenen Verfahrens von Soltsien[1]) (Eintritt einer Rotfärbung beim Behandeln des sesamölhaltigen Baumöls mit einer Zinnchlorür-Salzsäuremichung), sowie auch die von Milliau[2]) vorgeschlagene Wiederholung der Baudouin'schen Prüfung mit den aus dem Baumöl ausgeschiedenen und bei 105° getrockneten Fettsäuren können je nach dem Ermessen des chemischen Sachverständigen dazu dienen, um die Frage, ob eine Verfälschung vorliegt oder nicht, noch weiter zu klären.

[1]) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **8**, 63.

[2]) Compt. rend. **106**, 550.

7. Die Prüfung auf Erdnussöl.

Die Anwesenheit von Erdnussöl im Baumöl macht sich, wie bereits angeführt wurde, durch eine Erhöhung des spezifischen Gewichts nicht bemerkbar. Das Brechungsvermögen des Baumöls wird allerdings durch einen Zusatz von Erdnussöl erhöht. Sicher wird die Anwesenheit dieses Öles aber nur dadurch nachgewiesen, dass man das Öl verseift, aus der erhaltenen Seife die Fettsäuren abscheidet und in diesen in der in der Anleitung beschriebenen Weise die Arachinsäure als wesentlichen Bestandteil des Erdnussöls nachweist.

Verlag von J. F. BERGMANN in Wiesbaden.

Ergebnisse der Physiologie.

Biochemie.

Unter Mitwirkung von Fachgenossen

herausgegeben von

L. Asher (Bern) und **K. Spiro** (Strassburg i. E.).

Auszug aus den Inhaltsverzeichnissen.

Erster Jahrgang.

Mk. 22.60.

Allgemeine Physiko-Chemie der Zellen und Gewebe. Von W. Pauli, Wien.
Ueber Bau und Gruppirung der Eiweisskörper. Von F. Hofmeister, Strassburg.
Der Kreislauf des Schwefels in der organischen Natur. Von E. Friedmann, Strassburg i/E.
Ueber die bei der Spaltung der Eiweisssubstanzen entstehenden basischen Produkte. Von E. Schulze und E. Winterstein, Zürich.
Die Bildung von Kohlehydraten aus Eiweiss. Von Leo Langstein, Wien.
Zur Gewebschemie des Muskels. Von Otto von Fürth, Strassburg.
Die Elemente der chemischen Kinetik, mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung. Von G. Bredig, Heidelberg.
Ueber die Bedeutung der intracellularen Fermente für die Physiologie und Pathologie. Von Martin Jacoby, Heidelberg.
Die physiologische Chirurgie des Verdauungskanals. Von J. P. Pawlow, St. Petersburg.
Ueber Cerebrospinalflüssigkeit. Von Ferdinand Blumenthal, Berlin.
Resorption. Von Immanuel Munk, Berlin.
Ueber die Eiweissstoffe des Blutserums. Von Olof Hammarsten, Upsala.
Die Bildung der Lymphe. Von Alexander Ellinger, Königsberg i. Pr.
Chemische Physiologie der Nierensekretion niederer Thiere. Von Otto von Fürth, Strassburg.
Physiologie der Harnabsonderung. Von K. Spiro und H. Vogt, Strassburg.
Chemie des Harns. Von A. Heffter, Bern.
Ueber Milchgerinnung durch Lab. Von E. Fuld, Halle.
Physiologie des Glykogens. Von M. Cremer, München.
Die physiologische Farbstoffbildung beim höheren Thiere. Von Fr. N. Schulz, Jena.
Ueber die Harnstoffbildung im Organismus. Von M. Jacoby, Heidelberg.
Die Harnsäure. Von Hugo Wiener, Prag.
Fettbildung. Von G. Rosenfeld, Breslau.
Nahrungsstoffe. Von Fritz Voit, Erlangen.
Ueber Hungerstoffwechsel. Von Siegfried Weber, Strassburg.
Ueber einige bemerkenswerthe Fortschritte auf dem Gebiete der Pflanzen-Biochemie im Jahre 1901. Von Friedrich Czapek, Prag.

Zweiter Jahrgang.

Preis Mk. 18.60.

Über Kraft- und Ernährungsstoffwechsel. Von C. Speck, Dillenburg.
Fettbildung (II. Teil). Von Georg Rosenfeld, Breslau.
Die Ausscheidung körperfremder Substanzen im Harn. I. Teil: Anorganische Verbindungen. Von A. Heffter, Bern.
Neuere Untersuchungen zur Physiologie der Geschlechtsorgane. Von A. Loewy, Berlin.
Über einige Farbstoffe des Harns, ihre Entstehung und Bedeutung. Von Fr. N. Schulz, Jena.
Bestandteile, Eigenschaften und Veränderungen der Milch. Von R. W. Raudnitz, Prag.
Die Physiologie der Milchabsonderung. Von K. Basch, Prag.
Die Harnsäure in ihrer Bedeutung für die Pathologie. Von Hugo Wiener, Prag.
Bildung und Regeneration der roten Blutkörperchen. Von A. Noll, Jena.
Der respiratorische Gaswechsel. Von A. Jaquet in Basel.
Über chemische Zustandsänderungen des Muskels. Von O. v. Fürth, Strassburg.
Physiologie des Alpinismus. Von O. Cohnheim, Heidelberg.
Der Stickstoff im Stoffwechsel der Pflanze. Von F. Czapek, Prag.
Nekrolog. — Autoren-Register.

Dritter Jahrgang.

Preis Mk. 18.60.

Die blutbildenden Organe. Von J. Seemann, Marburg.
Chemie der Spermatozoen. Von R. Burian, Leipzig.
Über Darmfäulnis. Von D. Gerhardt, Erlangen.
Allgemeine Physiko-Chemie der Zellen im Gewebe. Von W. Pauli, Wien.
Psychische Erregung der Speicheldrüse. Von J. Pawlow, St. Petersburg.
Über fermentative Fettspaltung. Von W. Connstein, Berlin.
Der allgemeine Stoffwechsel unter dem Einfluss pharmakologisch wirksamer Substanzen. Von S. Weber, Cöln.
Stereochemisch bedingte Wirkungsdifferenzen und identische Wirkungen. Von S. Fränkel, Wien.
Der Stickstoff im Stoffwechsel der Pflanze. Von F. Czapek, Prag.
Pharmakologie des Wärmehaushalts. Von O. Loewi, Marburg.
Pentosen und Glykuronsäuren. Von C. Neuberg, Berlin.
Die Kohlehydratbildung aus Eiweiss. Von L. Langstein, Berlin.
Untersuchungen über Kraft- und Stoffwechsel am Respirationskalorimeter. Von W. O. Atwater, Middletown.

Vierter Jahrgang.

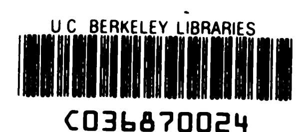
Preis Mk. 25,60.

Zur Chemie der Galle. Von O. Hammarsten, Upsala.
Die Biochemie der peripheren Nerven. Von W. D. Halliburton, London.
Die Sekretion der Drüsenzelle. Von A. Noll, Jena.
Die allgemeinen Lebensbedingungen der Mikroorganismen. Von P. Th. Müller, Graz.
Die Ausscheidung körperfremder Substanzen im Harn. Von A. Heffter, Bern.
Die Chemie der Blutgerinnung. Von P. Morawitz, Marburg.








U C BERKELEY LIBRARIES
C036870024

